

Raport Științific Etapa IV – 2021

Proiect PCCDI Nr. 30/2018

Proiect 2: Materiale utilizate pentru degradarea substanțelor poluante din aer și absorbția redusă/reflexia radiației UV-VIS-IR

***Activitatea 3.4. Testarea „indoor” și „outdoor” a
materialelor cu proprietăți fotocatalitice și absorbție
redusă/reflexie a radiației UV-VIS-IR depuse pe diverse
suporturi***

Echipă implementare UPT:

1. Prof.Dr.Ing. Petru NEGREA
2. Prof.Dr.Ing. Ioana IONEL
3. Prof.Dr.Ing. Corneliu DAVIDESCU
4. Conf.Dr.Ing. Catalin BADEA
5. S.l.dr.ing. Cosmin VANCEA
6. S.l.dr.ing. Marius JURCA
7. S.l.dr.ing. Mihaela CIOPEC
8. S.l.dr.ing. Lavinia LUPA
9. CSIII.dr.ing. Iosif HULKA
10. Drd.ing. Vasile MINZATU
11. Drd.ing. Maria MIHAILESCU

Echipă implementare INCDEMC:

1. CSI Dr.fiz. Ștefan NOVACONI
2. CSII.Dr. Ing. Marius MIRICA
3. CSII.Dr.Ing. Radu BĂNICĂ
4. CSIII.Dr.Fiz. Stefania RUS
5. CS Dr.Ing. Cristina MOȘOARCĂ
6. IDTI Dr.Ing. Paulina VLĂZAN
7. CSIII Dr.Ing. Firuta FIȚIGĂU
8. CSIII Dr.Ing. Mirela IORGA
9. CSIII Dr.Ing. Bogdan ȚĂRANU
10. CSIII Drd.Ing. Paula SVERA
11. CSIII Dr.Ing. Alexandra BUCUR
12. CSI Dr.Chim. Zoltan SZABADAI
13. ACS Mădălina IVANOVICI

Echipă implementare Universitatea Tehnică de Construcții București:

1. S.l.dr.ing. Cristiana CROITORU
2. Conf.dr.ing. Ilinca NĂSTASE
3. Drd.ing. Andrei BEJAN

Obținerea peliculelor de materiale cu proprietăți dirijate, în special în cazul celor aplicate în exterior, crează o serie de probleme privind stabilitatea acestora în timp.

În general, în cazul peliculelor aplicate la exterior, albul de zinc prezintă un efect protector contra razelor ultraviolete și prelungește durata de viață a peliculelor, deoarece absoarbe și transformă razele ultraviolete în lumină vizibilă. Sărurile de zinc influențează uscarea și duritatea peliculelor în sens pozitiv. La sicativarea vopselelor pigmentate cu alb de zinc se utilizează săruri de cobalt și se evită utilizarea sicativilor de mangan, care accentuează îngălbenirea peliculelor albe. Caracteristicile tehnice ale oxidului de zinc utilizat sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Caracteristicile oxidului de zinc

PRINCIPALELE CARACTERISTICI TEHNICE	VALORI OBTINUTE
Aspect	Pulbere fină de culoare albă
Oxid de zinc (ZnO), %	99,7±0,2
Oxid de plumb (PbO), %	0,075±0,005
Oxid feric (Fe ₂ O ₃), %	0,032±0,005
Cadmiu (Cd), %	<0,002
Cupru (Cu), %	<0,001
Mangan (Mn), %	<0,001
Umiditate (H ₂ O), %	0,18±0,02
Rest pe sita cu țesatura de sârmă cu ochiuri de 0,045 mm (325 mesh), %	<0,100
Zinc liber (Zn), %	0,11 ±0,02
Suprafata specifică, BET, m ² /gram	5,8
Grad de alb, %	95,0

Caracterizarea morfologică a oxidului de zinc s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), utilizând microscopul electronic Quanta FEG250, produs de FEI-Olanda.

Particulele de oxid de zinc se prezintă sub forma unor fulgi, având dimensiunile cuprinse între 8 – 18 μm.

Cristalele de oxid de zinc au dimensiunile cuprinse între 100 - 600 nm.

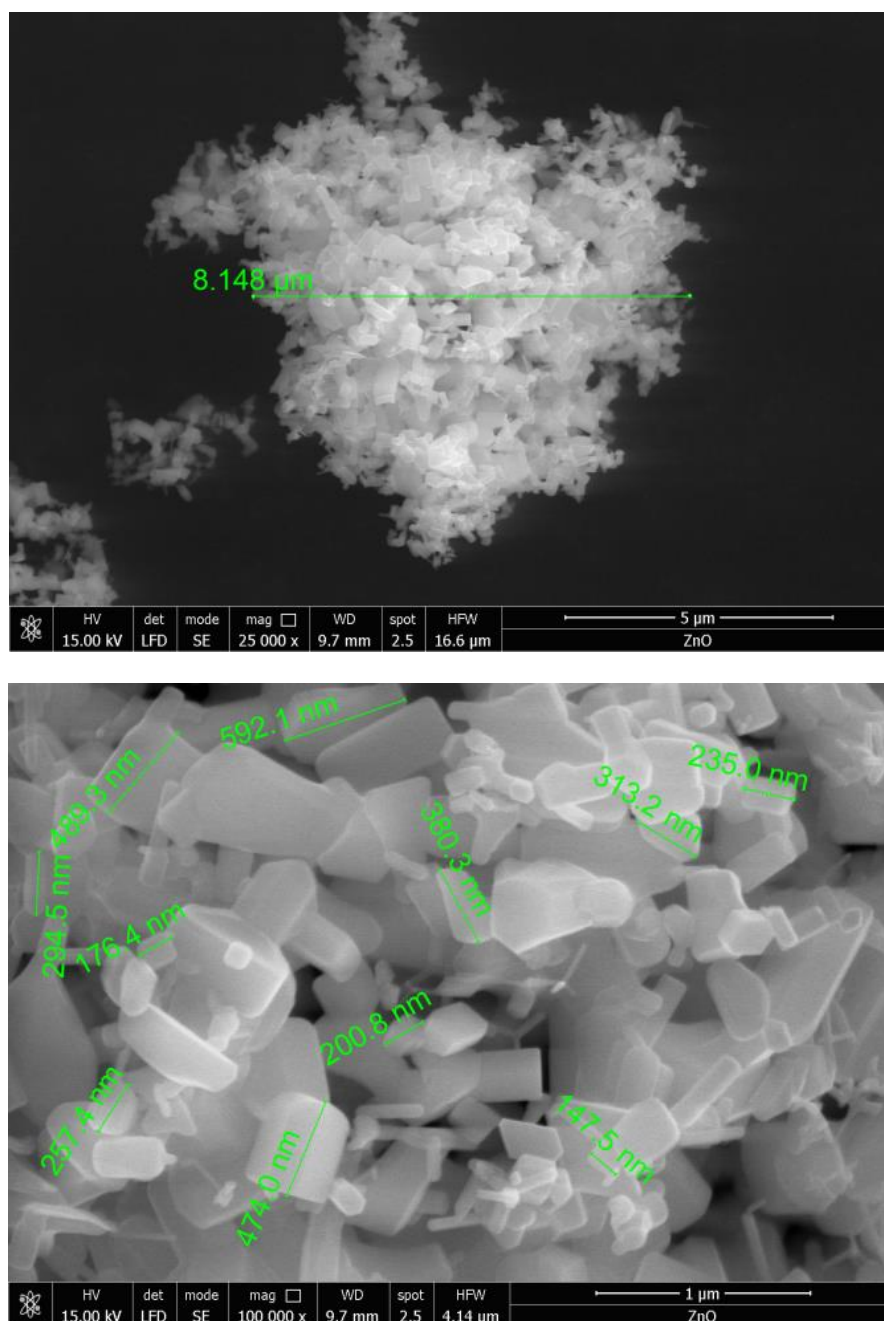


Figura 1. Morfologia particulelor de oxid de zinc

Procesul de obținerea vopselei presupune parcurgerea unei succesiuni de etape.

Pregătirea și ampastarea pastei - în vasul de pregătire al morii cu perle se dozează rășină alchidică, solventul, aditivii de umectare și dispersie. După cântărirea și introducerea rășinii, solventului și aditivilor în vasul de preampastare, se pornește agitarea. După o omogenizare de 15 minute se începe dozarea treptată a pigmentului.

După obținerea unei paste perfect omogene se trece la faza de dispersie în moara cu perle de zirconiu.

Dispersarea pastei în moara cu perle de zirconiu - se pornesc moara și pompele de recirculare, urmărindu-se viteza de rotație a axului agitator, menținându-se astfel o dispersare constantă. Astfel se reduce granulația particulelor din structura vopselei, până la dimensiunea dorită.

Se introduc siccativi și antioxidanți, apoi se menține timp de 40 min viteza de rotație a axului agitatorului la 3.200 rotații/minut. După 40 de minute se verifică gradul de frecare al vopselei, iar dacă acesta este prea mare se continuă dispersarea.

Completarea vopselei - în vasul de ampastare se adaugă sub agitare siccativi (octoat de cobalt, octoat de zirconiu), antioxidantul (metietilcetoxima), diferența de solvent și de rășină.



Pregătirea vopselei



Dispersarea pastei



Testarea vopselei

Figura 2. Etapele procesului de obținere a vopselei

Obținerea vopselei s-a realizat prinind de la o rășină alchidică grasă pe bază de ulei de soia, Azalchid S63-80%, pigment oxid de zinc și aditivi. Prepararea vopselei s-a realizat în cadrul SC AZUR SA.

Caracteristicile vopselei obținute:

- Total: 1.000 grame
- Densitate: 1,153 g/cm³
- Substanțe nevolatile: 63,075 %
- COV: 425,6 g/l

Pentru a testa puterea de acoperire a vopselei s-au prelevat probe din aceasta, iar cu ajutorul aparatului de aplicare al peliculei s-au obținut următoarele pelicule prezentate în Figura 3.

Tabelul 2. Materiile prime pentru obținerea vopselei.

Denumire materie primă	Rolul materiei prime	Cantitate, g	Materie primă			Substanțe nevolatile, g
			Substanțe nevolatile, g	Densitate, g/cm ³	Volum cm ³	
Rășină alchidică grasă	liant	635	0,65	0,982	643,64	412,75
Octoat de calciu	sicativ/umectant	5	0,5	0,91	5,49	2,5
Dispersant	dispersant	4	0,5	1,015	3,94	2
Aditiv antideponent solid	antideponent/ reologic	4	1	1,7	2,35	4
Aditiv antideponent lichid	antideponent/ reologic	4	0,5	1,04	3,85	2
Oxid de zinc	pigment	200	1	5,61	35,65	200
Whitespirite	solvent	125	0	0,85	147,06	0
Octoat de cobalt	sicativ	11,5	0,5	1,1	10,45	5,75
Octoat de zirconiu	sicativ	11,5	0,5	1,1	10,45	5,75
Metiletilceoxima	Antioxidant/antipieliță	8	0	0,923	8,67	0

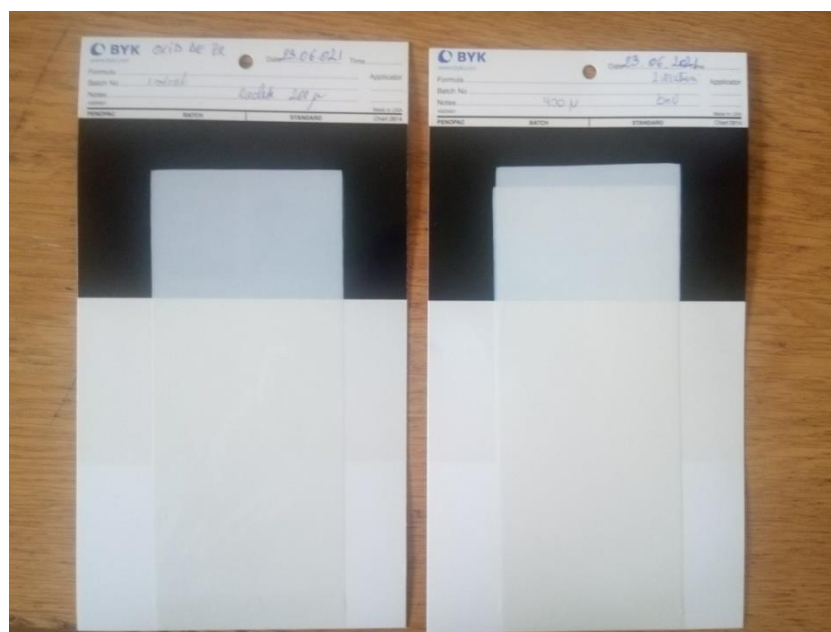


Figura 3. Imaginea depunerii straturilor de vopsea (200 μ m si 400 μ m)

Puterea de acoperire a vopselei preparate cu oxid de zinc este mai redusă, fiind necesară aplicarea a cel puțin două straturi de grosime 400 μ m.

- Stabilirea performanțelor termice ale sticlei celulare

În vederea extinderii studiilor cu privire la performanțele termice ale sticlei celulare, s-a analizat comportamentul termic, cu accent pe proprietățile izolatoare ale acesteia simulând situația în care materialul izolator este supus unui gradient de temperatură inversat de 40 grade Celsius (condiții extreme de iarnă +20°C intern, - 20°C extern). În mod similar cu investigațiile anterioare, s-a monitorizat variația temperaturii la suprafața sticlei celulare și în interiorul acesteia în patru zone situate la distanțe egale pe înălțimea unei bucăți având următoarele dimensiuni 10×10×4 cm (H×G×L) și izolată pe zonele laterale cu polistiren, minimizându-se astfel transferul termic pe aceste zone. Fața exterioară a sticlei celulare este expusă în mediu ambiant la temperatura de 22°C, iar fața inferioară este supusă, prin contact direct, pe toată suprafața la o sursă de încălzire setată experimental la temperatura de 62°C (figura 4). De asemenea, pe fața exterioară s-au aplicat straturi multiple de vopsea preparată utilizând ca pigment, oxid de titan, în aceeași rețetă ca în experimentele anterioare. Pentru aprecierea gradului de acoperire și a intensității culorii, vopseaua aplicată s-a caracterizat, pentru fiecare strat, cu modelul cromatic RVA (roșu, verde, albastru). Gradientul de temperatură aplicat materialului izolator constă în diferența de temperatură de 40°C între cele două medii, ceea ce determină un transfer de căldură de la mediul cald la cel rece. În aceste condiții, s-a urmărit variația temperaturii, în punctele menționate timp de o oră, la fiecare două minute.

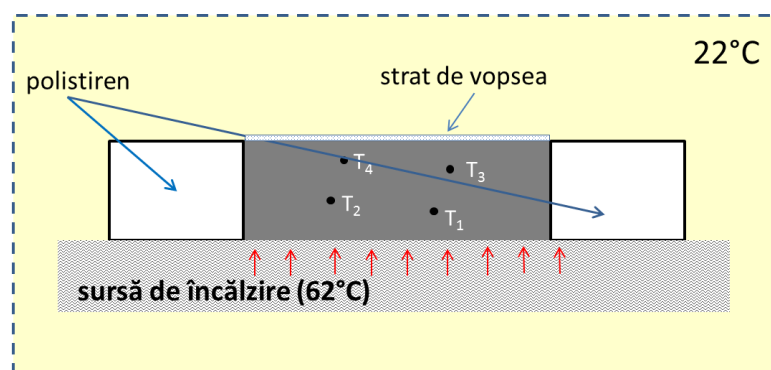


Figura 4. Setup-ul experimental utilizat pentru studierea comportamentului termic al sticlei celulare

Așa cum se poate observa în reprezentarea grafică a variațiilor termice (Figura 5), temperatura inițială a sticlei celulare este de 22°C, aceasta fiind și temperatura mediului ambiant. Ca rezultat al poziționării pe sursa de încălzire, fluxul de căldură ce traversează materialul izolator a determinat o creștere a valorilor de temperatură, T_1 , T_2 , T_3 , T_4 și respectiv T_{supr} până la stabilizarea acestora la următoarele valori: 53°C,

48°C, 41°C, 37°C și respectiv 28°C. Aceste valori au fost atinse, ca și în cazul rezultatelor studiilor anterioare, după 20 de minute din momentul expunerii la căldură.

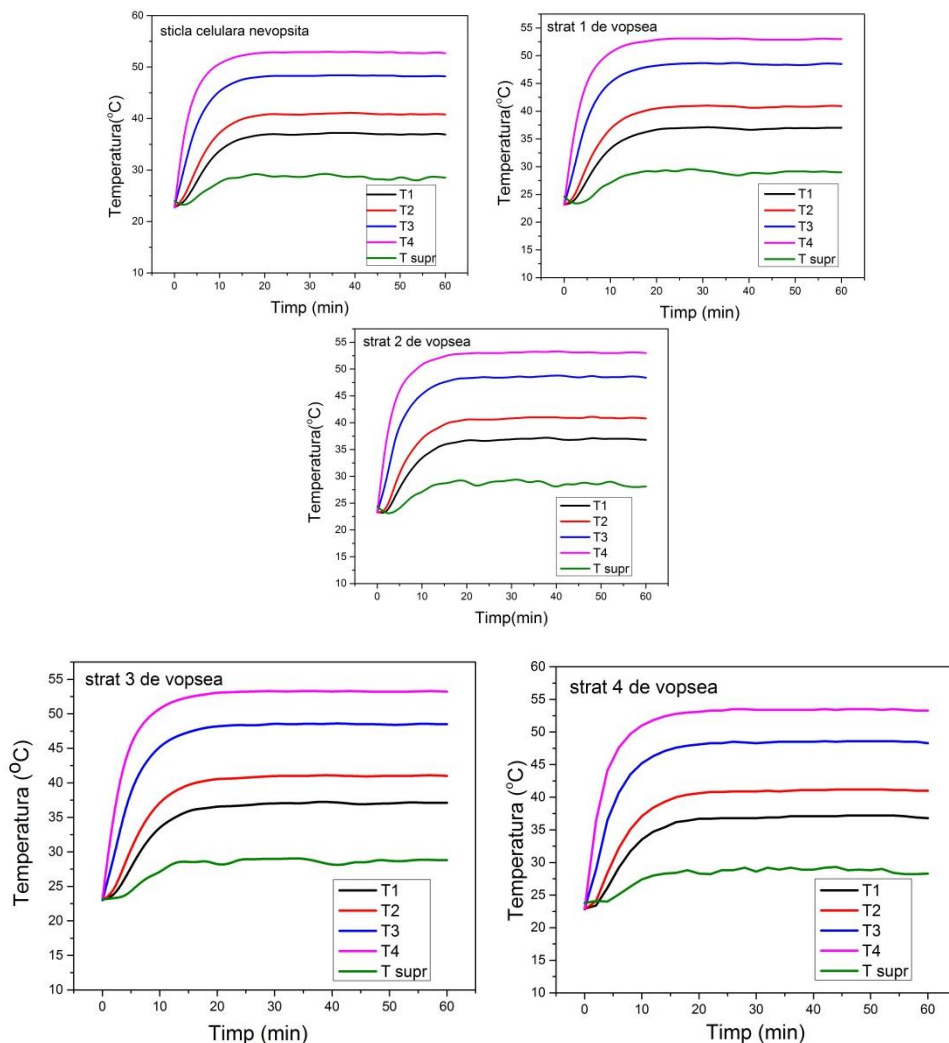


Figura 5. Variația temperaturii în timp, la suprafațăși în cele patru zone monitorizate pentru sticlă celulară nevopsităși respectiv acoperita cu vopsea, în patru straturi

După aplicarea straturilor de vopsea, valorile temperaturilor în zonele monitorizate prezintă aceleași valori ceea ce indică faptul ca vopseaua pe baza de pigment cu oxid de titan nu are o influența majoră în transmiterea căldurii prin conducție considerând condițiile experimentale actuale. Din valorile R, V, A prezentate în Tabelul 3, rezultă că straturile de vopsea sunt aplicate în mod similar cu cele obținute în experimentele precedente.

Tabelul 3. Exprimarea culorii cu modelul R, V, A cu valori în domeniul 0÷255

Strat vopsea cu pigment alb (oxid de titan)	R	V	A
strat 0 (sticla celulara neacoperita)	20	19	17
Strat 1	165	169	169
Strat 2	203	205	202
Strat 3	221	223	218
Strat 4	242	242	237

Până în momentul atingerii echilibrului, variația temperaturii pe înălțimea probei investigate se modifică în timp. La început, fluxul de căldură transmis dinspre partea inferioară spre partea superioară determină creșteri ale temperaturii mai accentuate în primele două zone de monitorizare (T3, T4). Următoarele zone de monitorizare prezintă valori sub 41°C la un decalaj de temperatură de 7-8°C (fața de T3), decalaj care se menține constant pe parcursul întregii evoluții. Celelalte diferențe consecutive între valorile înregistrate se modifică. Aceste variații sunt exprimate prin intermediul curbelor de curgere a temperaturii (Figurile 6-9) la timpii t= 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 minute.

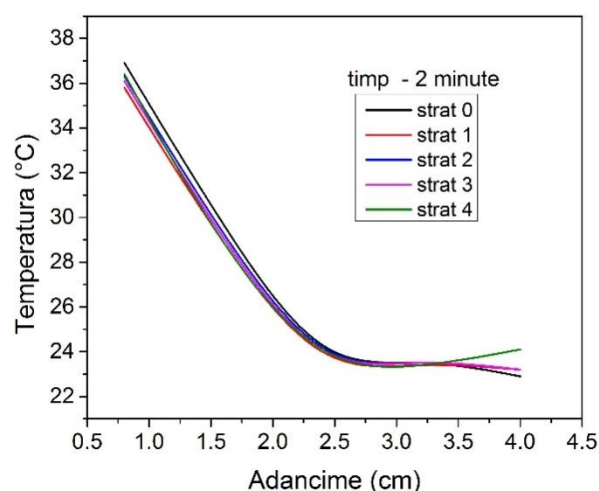


Figura 6. Variația temperaturii pe înălțimea sticlei celulare pentru un timp de 2 minute

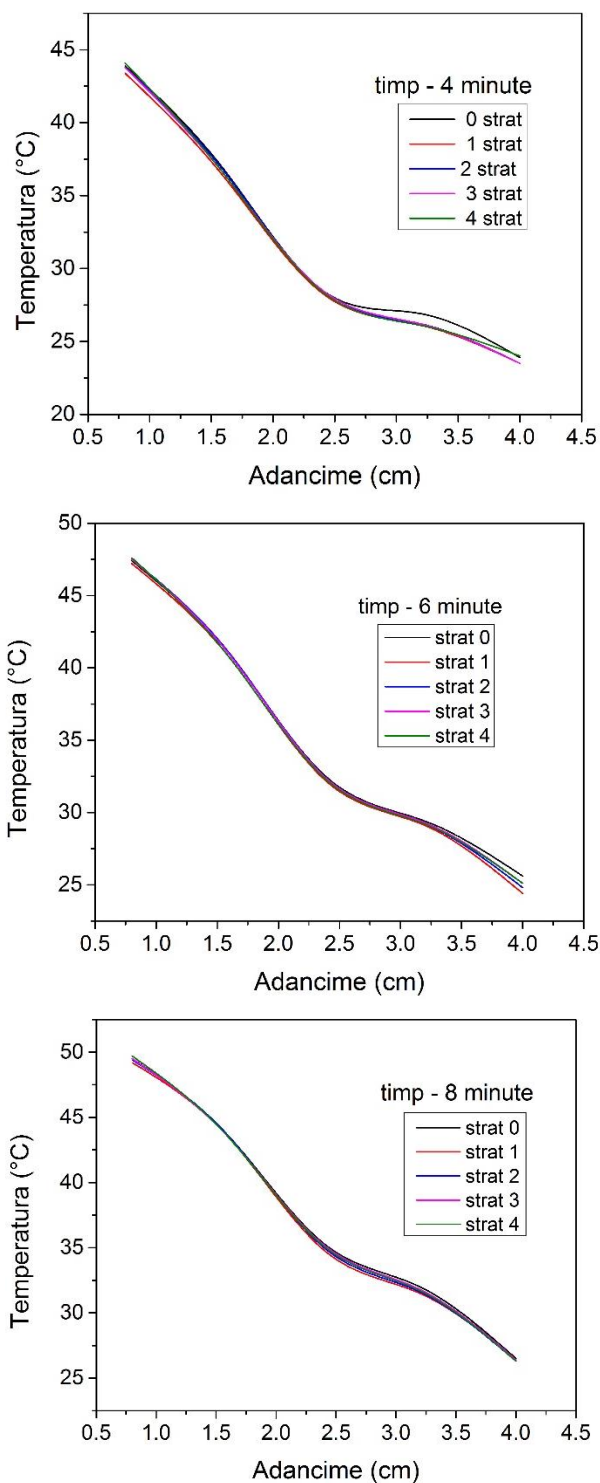


Figura 7. Variația temperaturii pe înălțimea sticlei celulare pentru un timp de 4, 6 și 8 minute

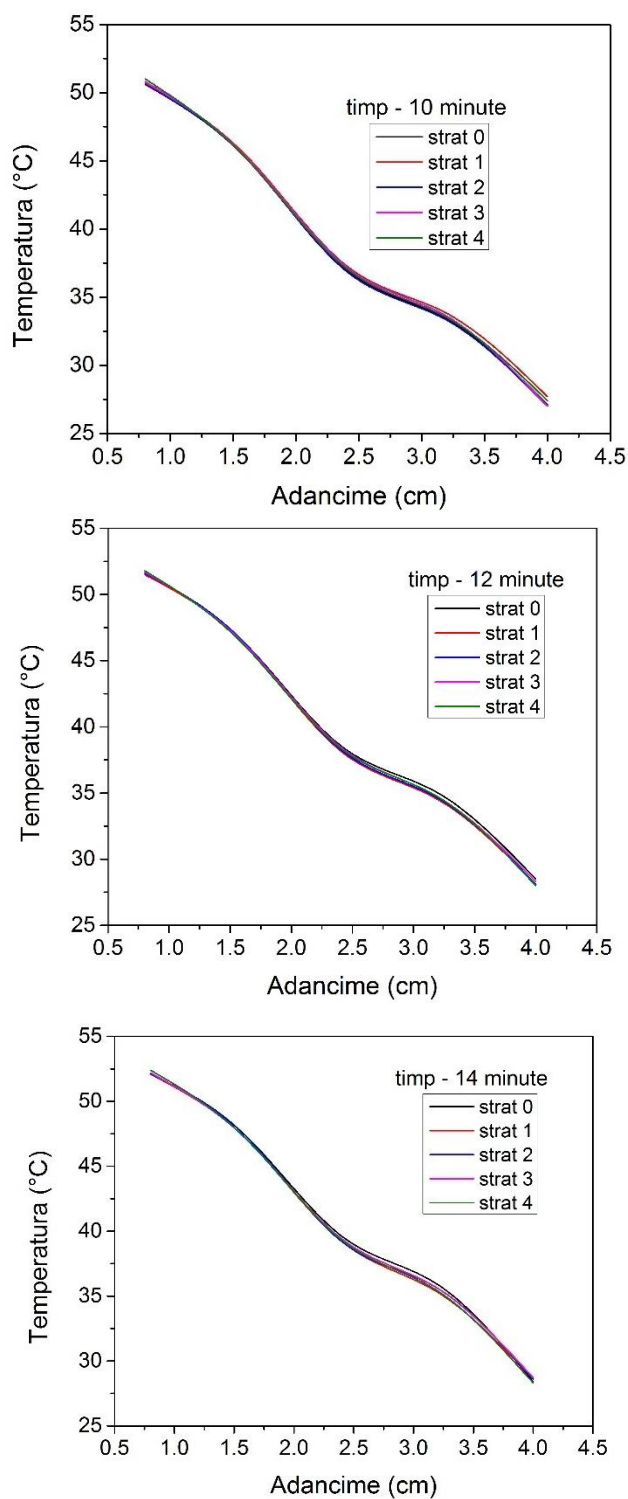


Figura 8. Variația temperaturii pe înălțimea sticlei celulare pentru un timp de 10, 12 și 14 minute

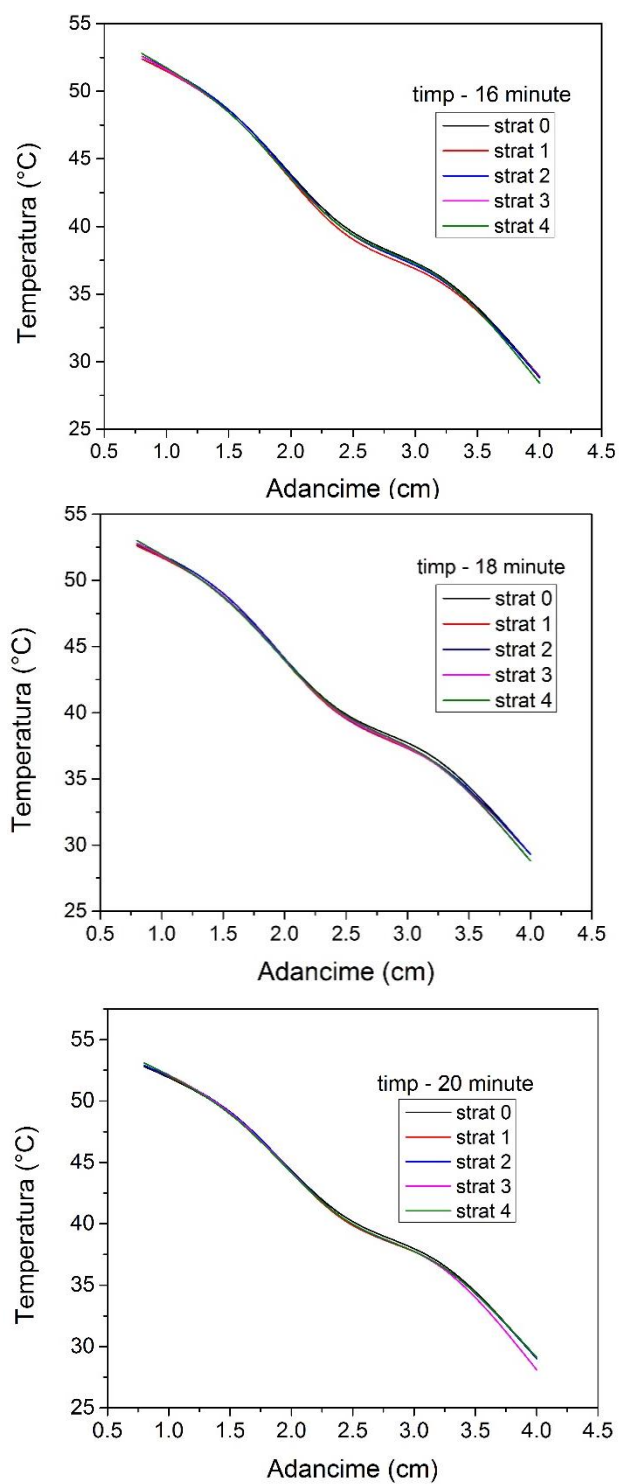


Figura 9. Variația temperaturii pe înălțimea sticlei celulare pentru un timp de 16, 18 și 20 minute

Comparând curbele variațiilor termice în volumul sticlei celulare obținute în experimentele anterioare cu cele obținute în această etapă, se poate observa că modalitatea de transfer termic determină un comportament termic diferit al materialului izolator dependent de condițiile de lucru selectate, aspect susținut și de literatura de specialitate.

În mod evident, sticla celulară este un bun izolator, inert și ecologic, chiar în condiții extreme. Un grafic sugestiv cu variația temperaturii la adâncimea de 1,5 și 3 cm este prezentat în Figura 10.

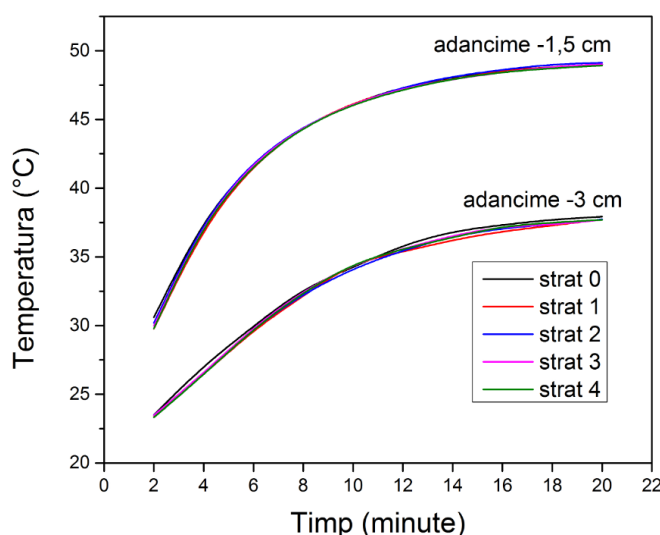


Figura 10. Variația temperaturii la adâncimea de 1,5 și 3 cm în intervalul de timp 0÷20 minute.

Concluzii

Cercetările efectuate privind utilizarea „in door” și „out door” a materialelor vitroceramice poroase au demonstrat că utilizarea unor acestor suporturi minerale prezintă o serie de avantaje, în special utilizarea sticlei celulare, asupra căreia s-au concentrat studiile întreprinse:

- Rezistență la apă

Fiind produse din sticlă sau deșeuri din sticlă, materialele sunt impermeabile.

Avantaj: nu absoarbe umiditatea și nu se umflă.

- Rezistență la vapori

Deoarece sunt produse din celule din sticlă închise ermetic, aceasta nu le va permite vaporilor să treacă.

Avantaj: conține o barieră de vapori. Valoare de izolare termică constantă.

- Rezistență la foc

Sticla celulară este rezistentă la foc, astfel depozitarea și prelucrarea nu prezintă pericole.

Avantaj: fără propagarea flăcărilor în caz de incendiu (efectul coșului de fum) în spațiul de ventilație.

- Rezistența la dăunători

Sticla celulară nu conține materiale organice, astfel că nu putrezește și este rezistentă la dăunători.

Avantaj: izolare fără risc, în special în zona de bază și sol. Nu există nici o bază pentru cuibăritul, reproducerea sau germinarea semințelor sau dezvoltarea dăunătorilor.

- Rezistența la compresie

Sticla celulară este rezistentă chiar și la sarcini pe termen lung fără a se deforma.

- Dimensiuni stabile

Sticla celulară este stabilă din punct de vedere al dimensiunilor deoarece ea nu se contractă și nici nu se umflă.

Avantaj: fără deformare sau încovoiere. Coeficient de expansiune scăzut, aproape egal cu cel al oțelului sau betonului.

- Prelucrare ușoară

Sticla celulară este ușor de folosit deoarece constă în celule din sticlă cu pereți subțiri.

Avantaj: cu unelte simple precum o lamă de ferăstrău sau un ferăstrău manual, sticla celulară poate fi tăiată la orice dimensiune.

Sticla celulară a fost activată cu particule de TiO_2 și respectiv WO_3 . Conform imaginilor prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) au fost puse în evidență particule sferice, dar în cea mai mare parte, atât particulele de WO_3 cât și de TiO_2 prezintă formă neregulată.

Aceste particule au un potențial efect fotocatalitic, astfel încât este posibilă degradarea poluanților adsorbiți din aer, care ajung în contact cu suprafața materialelor pe care au fost depuse particule de TiO_2 , respectiv WO_3 .

Studiile au urmărit și obținerea unor vopsele pe bază de pigmenți albi, oxid de zinc și oxid de titan. Ambii oxizi prezintă proprietăți optice și catalitice care permit utilizarea acestor oxizi pe scară largă.

Pentru a asigura o putere mare de acoperire se recomandă utilizarea pigmentilor de oxid de titan, dar oxidul de zinc are proprietatea de a proteja peliculele de vopsea, având și un potențial caracter bactericid, ceea ce va asigura protecția suprafeței și la contaminare microbiologică.

Materialele obținute permit utilizarea acestora, atât în sistem „indoor”, cât și în sistem „outdoor”, datorită stabilității și avantajelor prezentate.

- Recuperarea paladiului în vederea obținerii materialelor pentru eliminarea compușilor chimici din aer

Metalele nobile, cum ar fi platina, paladiul și rodiul, sunt cunoscute pentru aplicațiile lor potențiale datorită proprietăților fizico-chimice distincte.

Paladiul prezintă diverse utilizări, iar una dintre cele mai importante este utilizarea acestuia ca și catalizator sau fotocatalizator în reacții de reducere sau oxidare a substanțelor chimice, implicit a noxelor existente în aer.

Cea mai importantă aplicare a paladiului este în domeniul catalizei și convertoarelor catalitice pentru automobile. Datorită faptului că resursele naturale de metale nobile sunt limitate, recuperarea acestora este o provocare de mare importanță. Se disting două clase principale de deșeuri de metale prețioase reciclabile: (i) metale prețioase, inclusiv veselă, bijuterii, monede, deșeuri electronice și catalizatori epuizați și (ii) produse secundare de recuperare / prelucrare / utilizare a metalelor prețioase și anume deșeuri: nămol, nămol anodic, cenușă, filtre, materiale refractare, creuzete, filme fotografice, rășini etc.

Recuperarea ionilor de paladiu din ape sau soluții reziduale industriale prezintă o serie de avantaje, iar valorificarea materialelor cu conținut de paladiu rezultate își pot găsi o paletă largă de utilizări, în special ca și catalizatori sau fotocatalizatori pentru eliminarea substanțelor din aer.

Recuperarea eficientă a ionilor de paladiu din soluțiile reziduale este importantă datorită utilizării intensive a paladiului ca și catalizator pentru diferite procese și a prețului ridicat.

Selectarea materialului adsorbant este o decizie complexă, alegerea fiind influențată de forma în care se găsește paladiu și de mulți alți factori. Alegerea materialului adsorbant este în strânsă corelație cu tehnologia de tratare a soluțiilor/apelor reziduale.

Adsorbția este o metodă avansată, eficientă și cu potențial ridicat de îndepărtare a ionilor metalici din soluțiile apoase. Prin urmare, este important să se dezvolte materiale noi cu proprietăți adsorbante avansate. Materialele pot fi îmbunătățite prin suportul solid funcționalizat cu un extractant care conține anumite grupuri concepute pentru a îmbunătăți proprietățile adsorbante ale suportului. Compușii organici cu grupări structurale N, P sau S pot fi folosiți ca extractanți, pentru funcționalizarea suportului

Pentru a îmbunătăți proprietățile de adsorbție a materialelor, au fost dezvoltate noi metode de modificare chimică a suporturilor anorganice sau organice prin funcționalizare cu diferite substanțe extractante, dizolvate în diferiți solvenți.

Metodele utilizate sunt: metoda umedă (extractantul diluat în solvenți este pus în contact cu suportul, faza lichidă fiind adsorbită de suport), metoda uscată (extractantul este diluat cu solvent și este pus în contact cu suportul, apoi solventul este îndepărtat prin evaporare lentă în vid), metoda prin adăugarea de modificatori (această metodă este un hibrid între metoda uscată și cea umedă) și metoda dinamică în coloană, metodă care are avantajele unui timp scurt de funcționalizare și o eficiență crescută a procesului de adsorbție.

O nouă metodă de recuperare selectivă a ionilor Pd (II) este utilizarea silicatlui de magneziu funcționalizat cu grupări pendante -SH, -NH₂ și -COOH derivate din aminoacidul DL-cisteina (cys).

În cadrul acestor studii s-a testat capacitatea unui nou adsorbant natural pentru separarea ionilor de paladiu. Cunoscând capacitatea de adsorbție a silicaților naturali (MgSiO₃) pentru ioni metalici, noi adsorbanti au fost preparați prin modificarea silicatlui de magneziu cu aminoacizi, DL-cisteină (cys). Spectroscopia de energie dispersivă de raze X, EDX și spectroscopia FT-IR au fost utilizate pentru a demonstra modificarea suprafeței silicatlui de magneziu cu acest aminoacid. În primul rând, a fost studiată capacitatea maximă de adsorbție a noului material obținut, MgSiO₃-cys. Pentru a stabili mecanismul de adsorbție, datele experimentale obținute au fost prelucrate utilizând izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips. De asemenea, s-a realizat un model matematic al capacității de adsorbție față de concentrația inițială a materialului adsorbant.

S-au efectuat studii de adsorbție a ionilor de paladiu pe materialul sintetizat, în regim dinamic, în coloană. Datele experimentale obținute urmăresc corelarea volumului de efluent trecut peste cantități, respectiv înălțimi diferite de material adsorbant, cu timpul necesar pentru a străpunge coloana. Datele experimentale corespunzătoare curbelor de străpungere obținute au fost modelate, utilizând modelele Bohart-Adams, Yoon-Nelson și Thomas, cu scopul de a stabili mecanismul procesului de recuperare a Pd(II) în regim dinamic.

Materialele utilizate au fost: MgSiO₃ (60-100 mesh, Merck, Germania) utilizat ca suport și DL-cisteină (DL-cisteină-clorhidrat monohidrat 99,0%, Fluka, Elveția) utilizată ca extractant. Fiecare funcționalizare a fost efectuată prin măsurarea exactă a cantității de extractant (0,1 g DL-cisteină). Aceste cantități de substanțe extractante au fost dizolvate în 25 ml apă deionizată acidulată. Soluția obținută a fost amestecată cu 1 g suport (MgSiO₃), corespunzător unui raport suport: extractant de 1: 0,1 și au fost aduse în contact timp de 24 de ore. După aceea, materialul obținut a fost uscat în etuvă (Nitech), timp de 24 de ore, la temperatura de 323 K.

Materialele obținute au fost analizate prin spectroscopie de energie dispersivă de raze X (EDX), utilizând instrumentul FEI Quanta FEG 250 și spectroscopie în

infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) folosind echipamentul Bruker Platinum ATR-QL Diamond în intervalul 4000-400 cm⁻¹.

Pentru a determina efectul concentrației inițiale de Pd (II) asupra capacității de adsorbție a materialelor, soluțiile de Pd (II) de diferite concentrații (5, 10, 20, 30, 40 și 50 mg/L) au fost preparate prin diluarea unei soluții stoc de clorură de paladiu (II) (5% m/m în HCl 10% m/m, Sigma-Aldrich). Pentru prepararea soluțiilor, cantitatea necesară de PdCl₂ a fost diluată în apă distilată. Adsorbțiile au fost efectuate la pH = 2, timp de o oră, la 298 K. Concentrația reziduală de Pd (II) a fost măsurată folosind un spectrometru de adsorbție atomică Varian SpectrAA 280FS.

Pentru a determina concentrația de echilibru pentru cele două materiale, toate experimentele au fost efectuate într-o baie de apă Julabo SW23 cu termostat și agitare, viteza fiind de 200 rpm.

Pentru a stabili mecanismul procesului de adsorbție, datele experimentale obținute au fost modelate folosind programul OriginPro-2015 după trei izoterme specifice: Langmuir, Freundlich și Sips.

Izoterma Langmuir (Langmuir 1918) aplicată pentru modelarea datelor obținute din experimentele de adsorbție se bazează pe trei ipoteze: (i) adsorbția pe suprafața materialului adsorbant are loc întotdeauna într-un singur strat; (ii) toate siturile active prezente pe suprafața materialului adsorbant sunt similare, putând găzdui un singur ion metallic și (iii) capacitatea unei particule (moleculă, atom, ion) de a fi adsorbită pe o suprafață este independent de siturile adiacente ocupate

Acest model vizează determinarea capacității maxime de adsorbție a materialului. Ecuația utilizată pentru a determina capacitatea de adsorbție este:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

unde:

q_e - capacitatea maximă de adsorbție (mg/g),

C_0 - concentrația inițială de Pd (II) în soluție (mg/L),

C_e - concentrația de echilibru a Pd (II) în soluție (mg/L),

V - volumul soluției apoase cu conținut de Pd (II) (L),

m - masa adsorbantului (g).

Expresia neliniară a izotermei Langmuir este:

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

unde:

q_L - capacitatea maximă de adsorbție Langmuir (mg/g),

K_L - constanta Langmuir.

Forma liniară a acestei izoterme folosită în timpul modelării este:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} + \frac{C_e}{q_L}$$

Modelul izotermei Freundlich presupune că suprafața materialului adsorbant este eterogenă, deci se poate considera că distribuția căldurii de adsorbție pe suprafața materialului adsorbant este inegală și adsorbția multistrat poate avea loc din cauza numărului nelimitat de centre active.

Izoterma Freundlich este o izotermă empirică, dată de relația:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

unde:

K_F și n_F - constantele caracteristice care pot fi legate de capacitatea relativă de adsorbție a adsorbantului și intensitatea adsorbției.

Forma liniară a izotermei Freundlich este:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n_F \log C_e$$

Izoterma Sips a fost derivată din izotermele Langmuir și Freundlich. În cazul concentrațiilor scăzute de adsorbat, acesta se reduce la izoterma Freundlich și, dacă concentrațiile de adsorbat sunt mari, prezintă caracteristicile izotermei Langmuir. Prin urmare, această izotermă poate fi utilizată pentru a calcula capacitatea de adsorbție. Ecuația neliniară a izotermei Sips este redată de:

$$q_e = \frac{q_S K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}}$$

unde:

K_S - constantă legată de capacitatea de adsorbție a adsorbantului,

n_S - factorul de eterogenitate.

Izotermele sunt obținute prin reprezentarea grafică a q_e în funcție de C_e . Parametrii specifici fiecărei izoterme utilizate pentru modelarea datelor experimentale sunt obținuți de pe pantele liniei drepte și respectiv ordonata la origine.

Materialul obținut a fost utilizat pentru studiile în regim dinamic, pe coloană. Concentrația inițială a Pd (II) utilizată a fost de 60 mg/L, fiind obținută prin

prepararea dintr-o soluție stoc de 1g/L clorură de paladiu (II) (5 % m/m în 10 % m/m HCl, Sigma-Aldrich).

Pentru adsorbția în regim dinamic a Pd (II) din soluția apoasă, pe materialul obținut din silicat de magneziu, MgSiO_3 , funcționalizat prin impregnare cu aminoacidul DL-cysteină, ($\text{MgSiO}_3\text{-cys}$), s-a utilizat o coloană cu diametrul de 20 mm și lungime de 30 de cm. Coloana a fost încărcată cu straturi de înălțimi diferite de material (7.0, 3.5 și 2.1 cm), care corespunde la mase diferite (10, 5 și 3 g), iar peste acesta s-a introdus cu ajutorul unei pompe peristaltice (Heidolph SP quick) apa cu conținut de 60 mg Pd (II) /L, cu un debit de 7 mL/min.

Pentru studiu s-au prelevat secvențe de probe de câte 25 mL. Concentrația reziduală de Pd (II) din probe a fost determinată prin spectrofotometrie de absorbție atomică.

Modelul Bohart-Adams este utilizat pentru a descrie prima parte a curbei de străpundere a coloanei. Ecuația liniarizată a ecuației este:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{BA}C_0t - k_{BA}N_0\frac{Z}{F}$$

unde:

C_0 - concentrația în influent, mg/L,

C_t - concentrația în efluent, mg/L,

t - timpul, min.

k_{BA} - constanta cinetică a modelului Bohart-Adam, L/(mg·min),

F - viteza liniară calculată prin împărțirea debitului la aria secțiunii coloanei,

Z - adâncimea patului coloanei, cm,

N_0 - concentrația de saturație, mg/L.

Se reprezintă grafic dependența $\ln(C_t/C_0) = f(\text{timp})$.

Modelul Thomas este modelul cel mai frecvent utilizat pentru a modela performanțele unei coloane de adsorbție. Se utilizează frecvent pentru a stabili capacitatea de adsorbție a materialului. Ecuația liniarizată care descrie modelul este:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_{TH}m}{Q} - k_{TH}C_0t$$

unde:

C_0 - concentrația soluției în influent, mg/L,

C_t - concentrația soluției la momentul t în efluent, mg/L,

k_{Th} - constanta debitului Thomas, L/(min·mg),

q_{th} - absorbția compușilor de echilibru per g de rășină, mg/g,

m - masa rășinii adsorbante, g,

Q - debitul, mL/min.

Din reprezentarea grafică $\ln [(C_0/C_t - 1)] = f(t)$ se determină k_{Th} and q_{Th} .

Model Yoon-Nelson este în general, adoptat pentru a descrie curba de străpungere. Este un model utilizat în special pentru sistemul monocomponent și nu necesită date despre adsorbant și anume tipul, proprietăți fizice sau alte caracteristici.

Ecuția în forma liniarizată care redă acest model este:

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) = k_{YN}t - \tau k_{YN}$$

unde:

C_t - concentrația soluției la momentul t , mg/L,

C_0 - concentrația inițială a soluției, mg/L,

k_{YN} – constant de debit, 1/min,

τ - timpul necesar pentru acoperirea a 50% adsorbat, min.

Parametrii τ și k_{YN} se pot obține din reprezentarea grafică a dependenței $\ln[C_t/(C_0 - C_t)] = f(\text{timp})$.

Materialul, MgSiO₃-cys cu proprietăți adsorbante, obținute prin modificarea chimică a silicatului de magneziu prin funcționalizare cu extractant DL-cisteină a fost analizat prin spectrometrie de energie dispersivă de raze X (EDX) și spectrometrie de infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR).

Pentru a demonstra că silicatul de magneziu a fost funcționalizat, au fost analizate spectrele FT-IR. Spectrele FT-IR pentru silicatul comercial de magneziu prezintă banda specifică -OH la lungimea de undă de $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$. La lungimile de undă de 1052 cm^{-1} și $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ și la 600 cm^{-1} , apar vibrații specifice legăturilor Si-O. La 800 cm^{-1} , se observă vibrațiile specifice Si-O-Si. La aproximativ 1637 cm^{-1} , vibrațiile sunt specifice legăturii -OH din molecula H₂O.

Analizând spectrele FT-IR, s-a dovedit că silicatul de magneziu a fost funcționalizat cu DL-cisteină. S-a constatat de asemenea că o bandă specifică legăturii -NH₂ apare la lungimea de undă de aproximativ 1020 cm^{-1} .

Se poate remarca că anumite vibrații specifice MgSiO_3 sunt atenuate ca urmare a funcționalizării cu DL-cisteina.

Pentru a determina capacitatea maximă de adsorbție a materialului MgSiO_3 -cys, datele obținute din experimentele de adsorbție au fost modelate folosind trei izoterme: Langmuir, care se bazează pe adsorbția monostrat a solutului, Freundlich care a fost inițial dezvoltat pentru suprafețe eterogene și Sips care combină modelele Langmuir și Freundlich. Pentru a stabili capacitatea de adsorbție în echilibru, se urmărește dependența capacității de adsorbție a materialului de concentrația inițială de Pd (II). Dependența este prezentată în Figura 11.

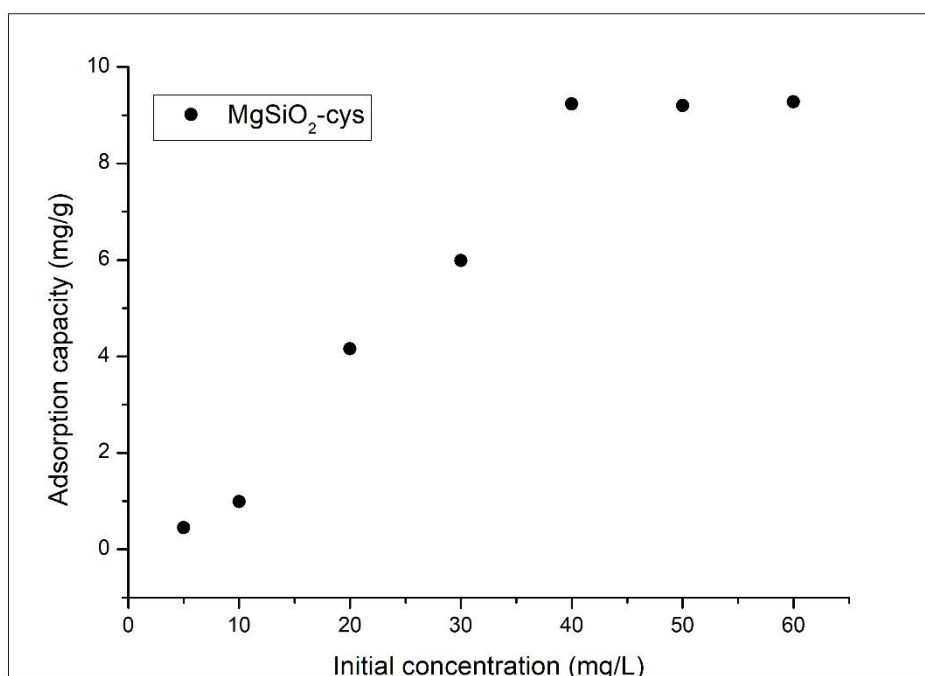
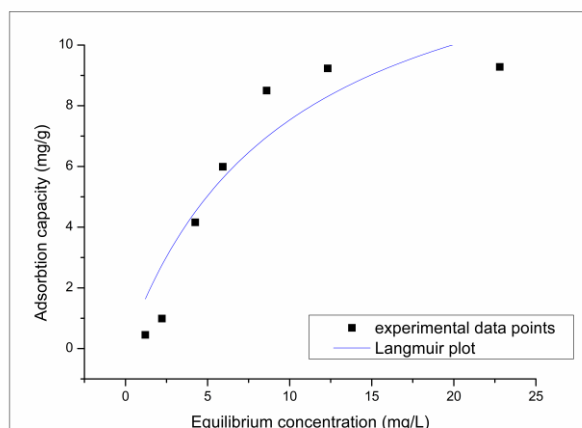


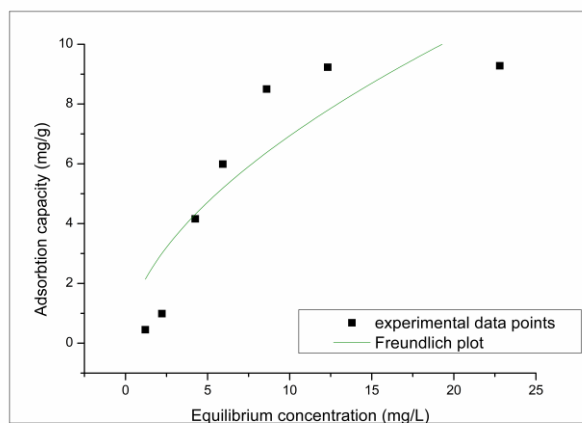
Figura 11. Influența concentrației inițiale

Odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției de Pd (II), capacitatea de adsorbție crește la o valoare aproximativ constantă. Cea mai mare capacitate (q_m) pentru adsorbția Pd (II) pe silicatul de magneziu funcționalizat cu DL-cisteină a fost de 9,23 mg/g, pentru o concentrație de echilibru de 40 mg/L.

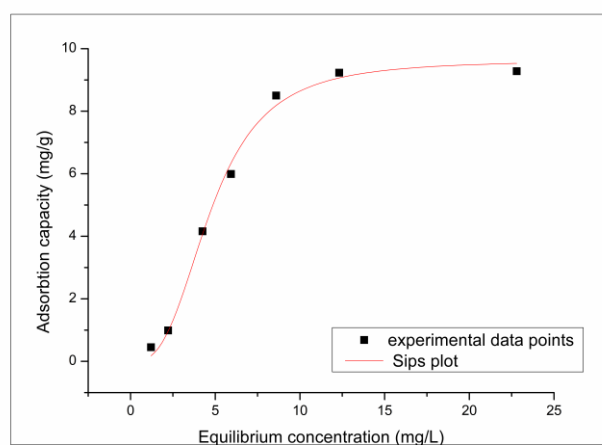
Figura 12 prezintă izotermele de echilibru pentru materialul studiat.



Izoterma Langmuir



Izoterma Freudlich



Izoterma Sips

Figura 12. Izotermele de echilibru

Parametrii modelului izoterm pentru adsorbția ionilor de paladiu pe materialul funcționalizat sunt prezentați în tabelul 4.

Tabelul 4. Parametrii modelului izoterm pentru adsorbția ionilor de paladiu pe $\text{MgSiO}_3\text{-cys}$

Material	$q_{m,\text{exp}}$, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Izoterma Freundlich			Izoterma Langmuir			Izoterma Sips			
		K_F , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2	K_L , $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	q_m , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	K_s	q_s , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n_s$	R^2
$\text{MgSiO}_2\text{-cys}$	9.23	1.93	0.55	0.7599	0.101	14.95	0.86881	$7.03\cdot 10^{-3}$	9.67	2.203	0.98016

Din datele de literatură rezultă că majoritatea proceselor de adsorbție a ionilor metalici pe materialul $\text{MgSiO}_3\text{-cys}$ obținut prin modificare chimică sunt procese multistrat și suprafața este eterogenă. În același timp, mecanismul de adsorbție este controlat prin procese de chemosorbție, datorită chelatării puternice dintre ioni metalici și grupări HO^- sau perechi de electroni liberi de S și/sau N care conțin grupuri pendante, prezente pe suprafața materialului funcționalizat chimic.

Din rezultatele obținute prin modelarea datelor experimentale cu izoterma Sips observăm că valoarea coeficientului n_s este mai mică de 2, ceea ce ne permite să afirmăm că există posibilitatea ca procesul de adsorbție să aibă loc prin deplasarea ionului Pd (II) din faza apoasă, la suprafața materialului $\text{MgSiO}_3\text{-cys}$. Din datele experimentale se poate observa că, indiferent de extractantul utilizat pentru funcționalizare, modelul Sips descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție, prezentând cele mai mari valori pentru coeficientul de corelație (R^2). În cazul Pd (III) adsorbit pe silicat de magneziu funcționalizat cu DL-cisteină, coeficientul de corelație al izotermei Sips este cel mai mare, $R^2 = 0,98016$.

În cazul izotermelor de adsorbție Langmuir și Freundlich, coeficienții de corelație (R^2) sunt mai mici de 0,98.

Pentru a studia efectul lungimii coloanei cu pat fix s-au efectuat studii la diferite lungimi ale coloanei cu pat fix (L) de 2.1, 3.5 și 7.0 cm.

Pentru a pune în evidență relația dintre C_{rez}/C_0 și timpul de contact al adsorbatului cu adsorbantul sunt prezentate curbele pentru diferite înălțimi de adsorbant din coloană (Figura 13).

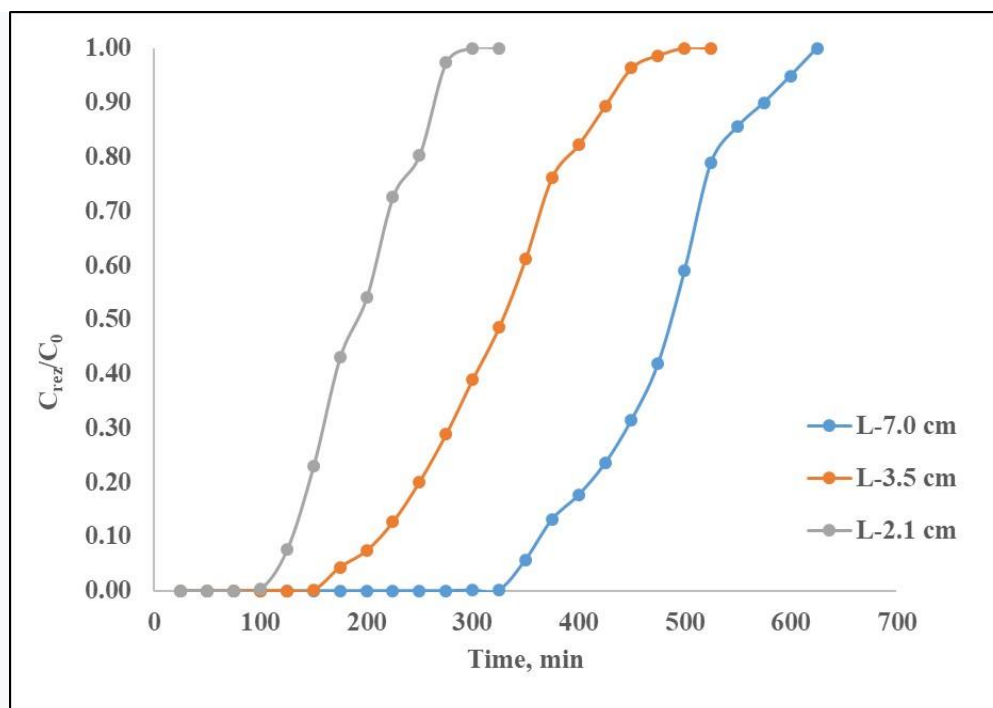


Figura 13. Curbele pentru adsorbția Pd (II) pe coloana cu pat fix MgSiO₃-cys la diferite lungimi ale patului fix ($T = 298\text{ K}$, $L = 2.1\text{-}7.0\text{ cm}$, $C_i = 60\text{ mg Pd (II) / L}$ și $Q = 7\text{ ml / min}$)

Din Figura 5 se poate observa că punctul de inflexiune specific coloanei crește odată cu creșterea înălțimii stratului de material adsorbant din coloană, așa cum era de așteptat. Motivul acestui comportament este pus pe seama faptului că în coloana cu înălțimea cea mai mare a stratului de material se adsorbe cantitatea cea mai mare de Pd(II), fiind disponibili mai mulți centri adsorbanți pe materialul MgSiO₃-cys. În afară de aceasta, de-a lungul coloanei, ionii Pd(II) au mai mult timp pentru a sta în contact cu particulele de MgSiO₃-cys.

Se poate observa deasemenea că forma curbelor s-a modificat de la concave abrupt la concave plate, odată cu creșterea lungimii coloanei de la 2.1 cm la 7.0 cm, ceea ce conduce spre o lărgire a zonei de transfer de masă. Cu toate acestea o înălțime prea mare a stratului de material adsorbant în coloană nu este recomandat, deoarece crește rezistența la curgere.

Capacitatea de adsorbție, timpul de contact în coloană dintre adsorbant și adsorbit, durata de viață a coloanei, timpul necesar regenerării, dar și predicția timpului de contact sunt parametri care au un rol important în regimul de funcționare al unei coloane. Totodată cunoașterea acestor parametri este importantă pentru a se modela procesul de adsorbție în coloana cu pat fix.

Există numeroase modelele care oferă informații despre procesul de adsorbție în coloana cu pat fix, care au rolul de efectua corelații matematice între dispersia

axială, masa externă de transfer, difuzia intraparticule și izotermele neliniare. Totodată aceste modele matematice au rolul de a evalua eficiența și aplicabilitatea coloanei la scară mare.

Cele mai utilizate modele sunt modelul Adams și Bohart, Yoon-Nelson, Clark, Wolborska și Thomas.

Modelul Bohart și Adams au studiat relația dintre C_{rez}/C_0 și timpul de contact. Acest model a pus în evidență faptul că procesul de adsorbție în coloană depinde de capacitatea reziduală de adsorbție.

Modelul Yoon-Nelson are un caracter teoretic, acesta nu se axează pe proprietățile adsorbatului, pe natura adsorbantului și pe orice alte caracteristici fizice ale patului de adsorbție.

Modelul Bohart-Adams

În figura 15 s-a reprezentat grafic dependența $\ln(C_1/C_0) = f(\text{timp})$.

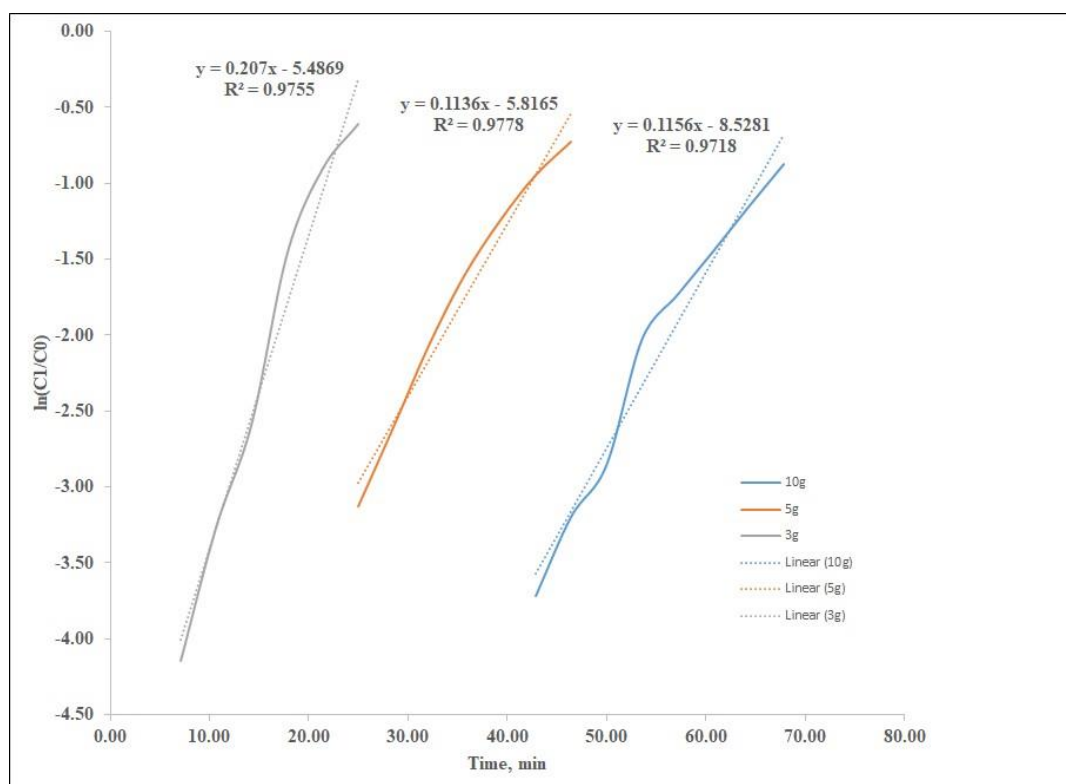


Figura 15. Modelul Bohart-Adams

Din reprezentarea grafică se constată că odată cu creșterea înălțimii stratului de material, respectiv a creșterii cantității de material, are loc o creștere a valorii capacității maxime de adsorbție, N_0 și a constantei cinetice, k_{B-A} ceea ce indică faptul

că din punct de vedere cinetic procesul este dominat de transferul de masă, în prima parte a procesului de străpungere. În Tabelul 3, la înălțimi diferite de material, respectiv cantități diferite, capacitatea de adsorbție crește odată cu creșterea înălțimii stratului de material. De altfel și valorile coeficienților de regresie, R^2 , sunt relativ mici (între 0,9718-0,9755), modelul nefiind cel mai potrivit pentru a descrie mecanismul procesului de adsorbție în regim dinamic a Pd(II) pe materialul $\text{MgSiO}_3\text{-cys}$

Modelul Thomas

În Figura 16 este reprezentat grafic relația $\ln [(C_0/C_t - 1)] = f(\text{timp})$, din care se determină k_{Th} și q_{Th} .

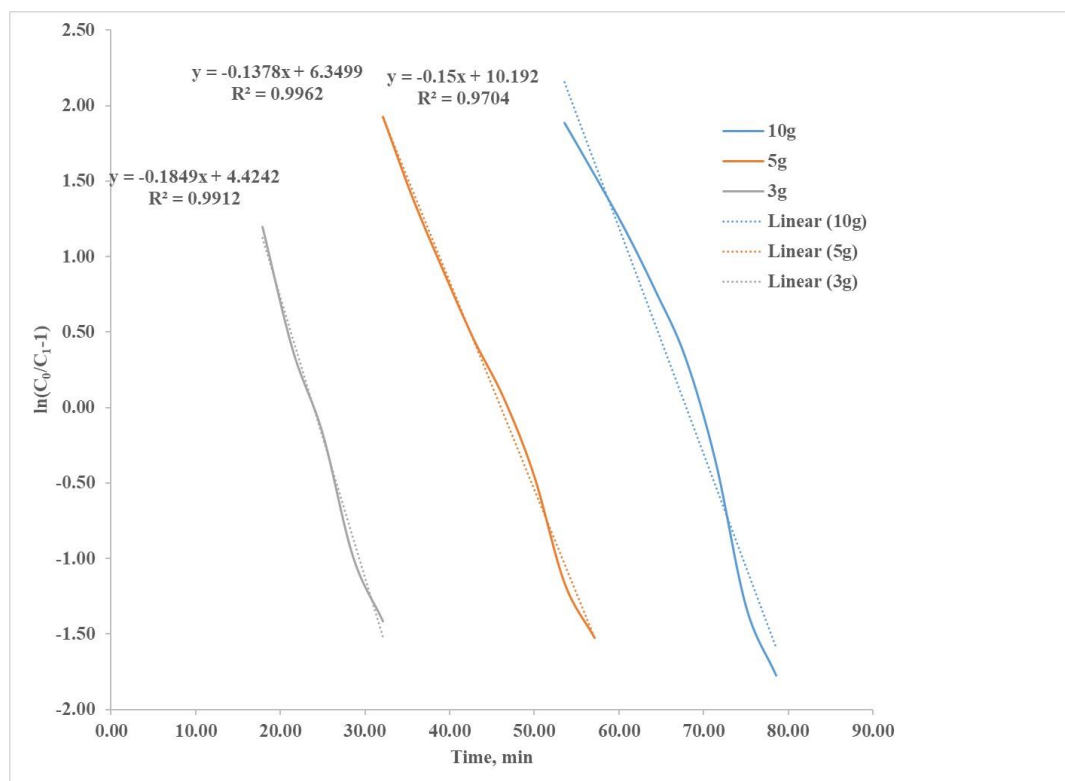


Figura 16. Modelul Thomas

Din rezultatele obținute, se poate constata că odată cu creșterea înălțimii stratului de material în coloană, constanta k_{Th} scade. Motivul este forța motrice pentru adsorbție dată de diferența dintre concentrația Pd(II) adsorbit pe material și concentrația Pd(II) din soluție.

S-a calculat coeficientul de regresie, R^2 , observându-se că modelul Thomas este cel care descrie cel mai bine procesul de adsorbție în coloana cu pat fix (valorile lui R^2 fiind între 0,97 și 0,99).

Deasemenea în tabelul 5 sunt prezentate valorile capacității de adsorbție, q_{Th} și constanta cinetică, K_{Th} .

Modelul Yoon-Nelson

Parametrii τ și k_{YN} se pot obține din reprezentarea grafică a dependentei $\ln[C_t/(C_0-C_t)] = f(\text{timp})$.

S-a constatat că odată cu creșterea înălțimii stratului de material adsorbant, crește timpul necesar procesului până la străpungere, dar crește și constanta k_{YN} .

Valorile pentru constantele cinetice, k_{Y-N} sunt prezentate în Tabelul 5.

Coeficientul de regresie, R^2 , este mai apropiat de 1, dar nu putem spune că descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție. Valorile constantei variază între 0,97 și 0,99.

În Tabelul 5 sunt prezentați parametri caracteristici procesului de adsorbție în coloana cu pat fix.

Tabelul 5. Procesul de adsorbție a Pd (II) în coloana cu pat fix

Material weight (g)	Column height (cm)	K			N_0 (mg/L)	τ (min)	q_{Th} (mg/g)
		B-A (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)	Y-N (min ⁻¹)	Th (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)			
3.0000	2.1	$3.45 \cdot 10^{-3}$	0.2137	$2.5 \cdot 10^{-3}$	1688.8	24.4000	3.3300
5.0000	3.5	$1.89 \cdot 10^{-3}$	0.1376	$2.29 \cdot 10^{-3}$	1960.8	46.0500	3.8800
10.0000	7.0	$1.90 \cdot 10^{-3}$	0.1469	$2.99 \cdot 10^{-3}$	1407.7	68.3000	2.8500

Datele prezentate mai sus, obținute în urma cercetării efectuate în cadrul proiect, au fost publicate în revista indexată ISI:

Cosmin Vancea, Maria Mihailescu, Adina Negrea, Giannin Mosoarca, Mihaela Ciopec, Narcis Duteanu, Petru Negrea, Vasile Minzatu, Batch and Fixed-Bed Column Studies on Palladium Recovery from Acidic Solution by Modified MgSiO₃, International Journal of Environmental Research and Public Health, 220, 17, 9500 (IF = 2.849).

Un alt studiu realizat în cadrul acestui proiect, a urmărit obținerea și caracterizarea unui material prin funcționalizarea prin impregnare a unui suport polimeric comercial, ieftin și ecologic sub forma rășinii Amberlite XAD7 cu eter de coroană.

Eterii coroanei sunt cunoscuți pentru proprietatea lor de a se complexa în inelul lor ioni metalici.

Metoda de impregnare este metoda SIR (rășină impregnată cu solvent), iar coroana utilizată este di-benzo-18-coroană-6 (DB18C6).

Pentru a evidenția prezența eterului coroanei pe suprafața rășinii, materialul sintetizat a fost caracterizat prin microscopie electronică de baleiaj, SEM, analiză elementală prin spectroscopie de energie dispersivă de raze X, EDX și spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, FT-IR. Suprafața specifică a materialului adsorbant a fost determinată de metoda Brunauer, Emmett, Teller, BET.

Performanțele adsorbante ale materialului sintetizat au fost evidențiate prin studii cinetice, termodinamice și de echilibru.

A fost urmărită influența unor parametri specifici ai procesului de adsorbție (timpul de contact, temperatura, concentrația inițială de Pd (II) asupra capacității maxime de adsorbție.

Eterul coroană utilizat este di-benzo-18-coroană-6 (DB18C6), (1,4,7,10,13,16-Hexaoxaciclooctadecan), prezentat schematic în figura 17.

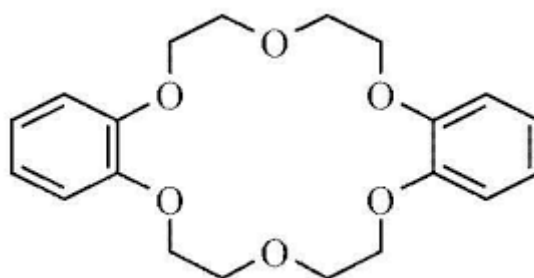


Figura 17. Structura eterului coroană dibenzo-18- crown-6 eter

Studiul a urmărit adsorbția recuperativă a ionilor de Pd (II) cu o eficiență bună, datorită capacității de formare a chelatului eterului DB18C6 depus pe suprafața rășinii Amberlite XAD 7.

Rășina polimerică utilizată este una comercială, Amberlite XAD7 (Sigma-Aldrich), a cărei matrice este acrilică, cu particule de 20-60 ochiuri, volumul porilor 0,5 mL/g și suprafața 380 m²/g. Pentru impregnare s-a utilizat eterul coroană

dibenzo18-coroană- 6 eter (DB18C6), care este un polimer macrociclic, al cărui nume IUPAC este 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane (Sigma-Aldrich), cu o puritate de 99%. Eterul coroană a fost dizolvat în nitrobenzen (99%, Carl Roth).

Pentru a determina recuperarea prin adsorbție a ionilor de Pd (II) s-a utilizat o soluție stoc de 1.000 mg / L de Pd (NO₃)₂ în HNO₃ 0,5 mol / L (Merck, Germania).

Materialul XAD7-DB18C6 s-a obținut prin funcționalizare prin impregnare, utilizând metoda uscată SIR (Solvent Impregnated Resin). Raportul masic suport: extractant a fost 10: 1.

Pentru a obține imobilizarea eterului coroanei pe suprafața solidă de sprijin, sistemul a fost uscat la 323 K, timp de 24 de ore, folosind o etuvă Nitech.

Pentru a evidenția prezența eterului coroanei DB18C6 pe suprafața rășinii Amberlite XAD7, materialul sintetizat a fost caracterizat prin microscopie electronică cu scanare SEM și analiză elementară prin spectroscopie a energiei dispersive de raze X, EDX, utilizând instrumentul FEI Quanta FEG 250. Suprafața specifică a materialului adsorbant a fost determinată prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizând instrumentul Quantachrome Nova 1200e.

Performanțele adsorbante ale materialului sintetizat au fost realizate prin studii cinetice, termodinamice și de echilibru. S-a studiat influența unor parametri specifici ai procesului de adsorbție (timpul de contact, temperatura, concentrația inițială de Pd (II)) asupra capacității maxime de adsorbție.

Efectul timpului și temperaturii de contact sunt factori importanți pentru evaluarea afinității materialului pentru Pd (II). Pentru a determina influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialului sintetizat XAD7-DB18C6, s-au cântărit 0,1 g material peste care s-au adăugat 25 ml soluție 20 mg / L Pd (II). Probele au fost agitate la momente diferite (30, 60, 90, 120, 180 și 240 minute) într-o baie de agitare mecanică (Julabo SW23) cu control termostatic și de agitare, la diferite temperaturi (298K, 308K și 318K). Probele au fost agitate la 200 rpm. Experimentele au fost efectuate la pH = 2. Concentrația reziduală de Pd (II) a fost determinată prin spectrometrie de absorbție atomică, utilizând un spectrometru de absorbție atomică Varian SpectrAA 280 FS.

Ecuatiile cinetice utilizate în studiul adsorbției Pd (II) pe materialul adsorbant (XAD7-DB18C6), cunoscute din literatură sunt: modelul de pseudo-ordinul întâi (modelul Lagergren).

În Figura 18 se prezintă micrografii SEM pentru suport polimeric XAD7 înainte (Figura 18.a.) și după (Figura 18.b.) funcționalizarea prin impregnare.

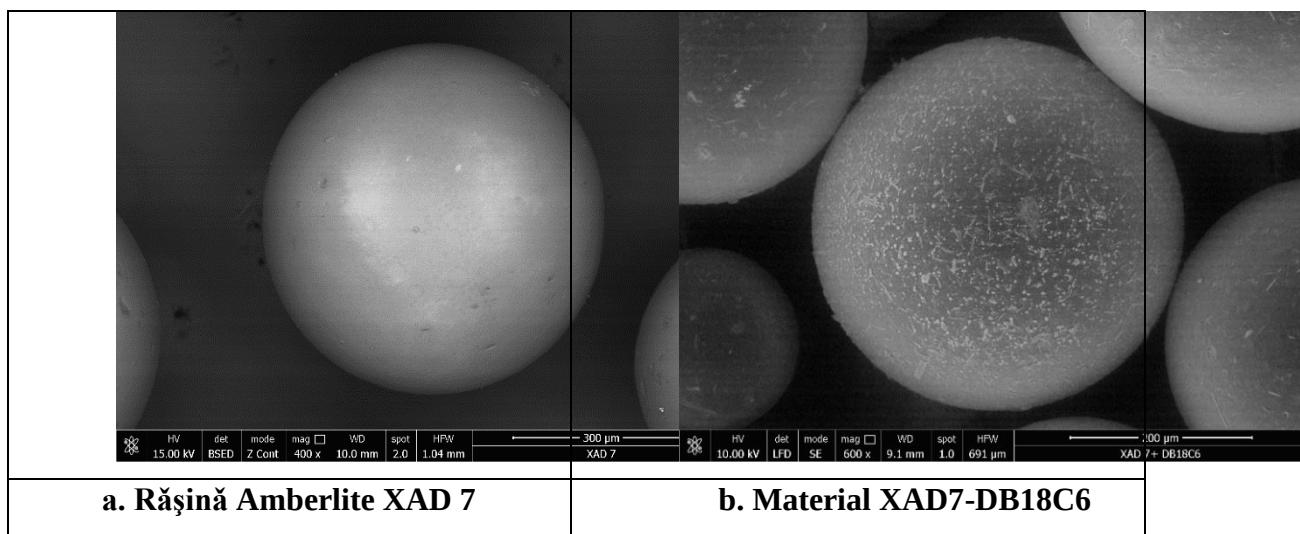


Figura 18. Microscopie electronică de baleiaj, SEM, înainte (a) și după funcționalizare (b)

Morfologia diferită a rășinii prezentată în Figura 2, pune în evidență, sub forma unor puncte albe, prezența extractantului DB18C6.

Datele spectroscopiei de energie dispersivă cu raze X (EDX) sunt prezentate în Figura 19.

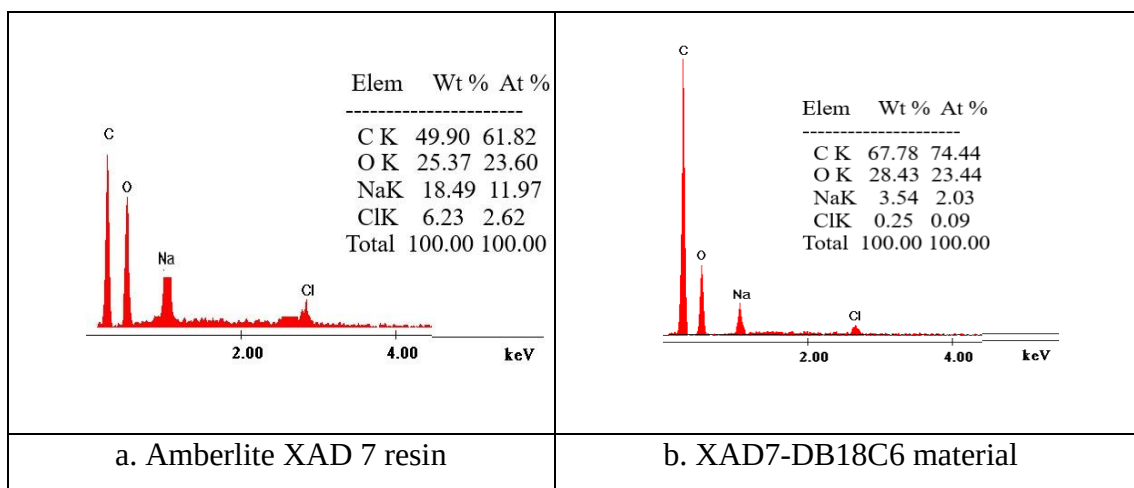


Figura 19. Spectroscopie de energie dispersivă cu raze X, EDX înainte (a) și după funcționalizare (b)

Din spectrul EDX și datele obținute între XAD 7 (Figura 19.a) și rășina XAD7 funcționalizată cu DB18C6 (Figura 19.b.) se poate observa prezența carbonului și oxigenului în concentrație mare. Diferența între concentrația celor două elemente

prezente în rășina polimerică și materialul obținut XAD7-DB18C6 confirmă funcționalizarea Amberlite XAD7 cu DB18C6.

În Figura 20 se prezintă spectrul FT-IR al rășinii Amberlite XAD7 și al materialului impregnate, obținut prin funcționalizare cu eter dibenzo-18-coroană-6.

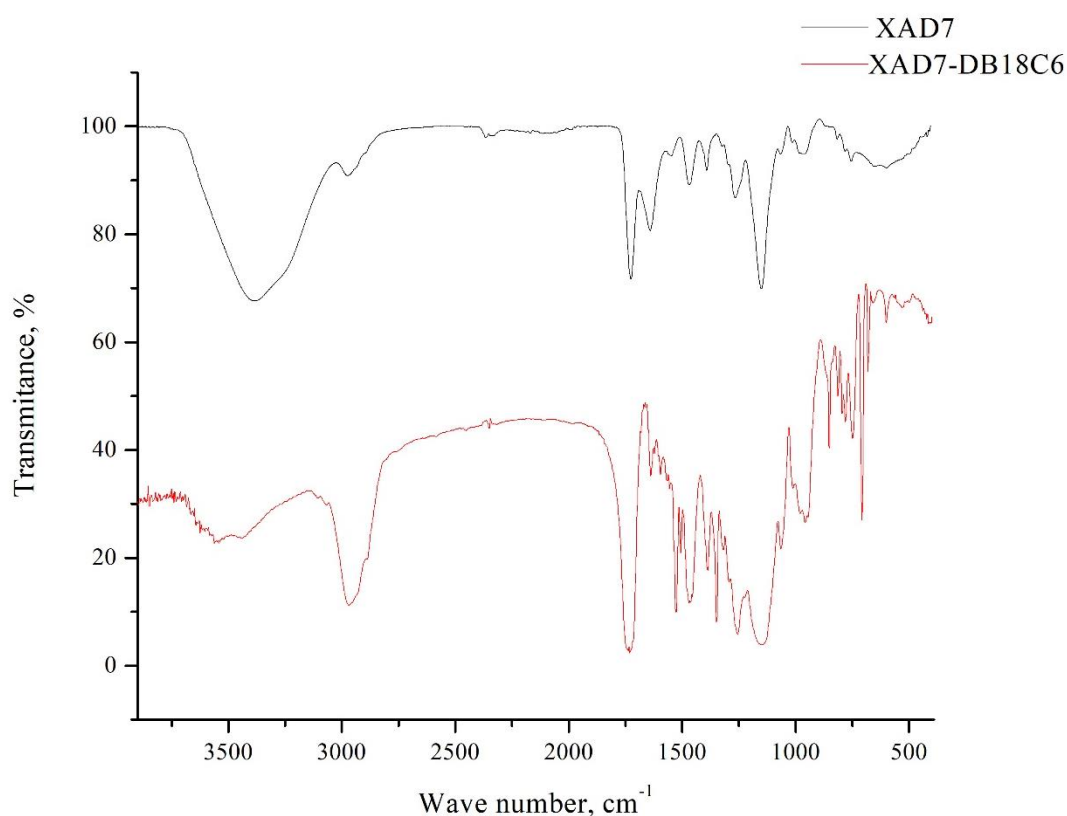


Figura 20. Spectrul FT-IR

Spectrele IR ale XAD7 (Figura 20) arată prezența unei benzi largi atribuite O-H care se întinde la 3450 cm^{-1} datorită prezenței apei. Două benzi de absorbție la 1135 și 1260 cm^{-1} atribuite întinderii C-O în ester. Banda de absorbție la 1745 cm^{-1} corespunde întinderii legăturii C=O. Benzile la 1477 și 1390 cm^{-1} se datorează deformării legăturii C-H a $-\text{CH}_3$, iar benzile la 2975 (puternic, ascuțit), 2930 și 2890 cm^{-1} sunt atribuite modurilor de întindere (asimetrică și simetrică) ale grupurilor C-H alifatic.

După funcționalizarea rășinii Amberlite XAD7 cu eter dibenzo-18-coroană-6, spectrul IR din Figura 20 prezintă o serie de modificări specifice prezenței eterului coroanei. Astfel, la numărul de undă 3017 cm^{-1} apare o vibrație specifică a legăturii C-H prezentă în nucleul aromatic. Frecvențele de întindere ν (C-H) ale grupurilor de metilen ale eterului coroanei apar la 2938 cm^{-1} , ceea ce este mai pronunțat în cazul

materialului obținut XAD7-DB18C6 decât materialului suport XAD7. La numărul de undă 1302 cm^{-1} există o vibrație simetrică specifică grupului Ph-OC, iar la 1240 cm^{-1} există o vibrație asimetrică pentru același grup Ph-OC. De asemenea, la 1128 cm^{-1} apare o bandă specifică de vibrație la grupul liber C-O-C

Izotermele de adsorbție-desorbție ale N_2 au fost obținute utilizând echipamentul Quantachrome NOVA1200e. Proba a fost degazată înainte la temperatura camerei, în vid, timp de 4 ore. Analiza a fost făcută la 77K în atmosferă de azot. În Figura 21 este prezentat setul de date experimentale al eșantionului cu distribuția mărimii porilor.

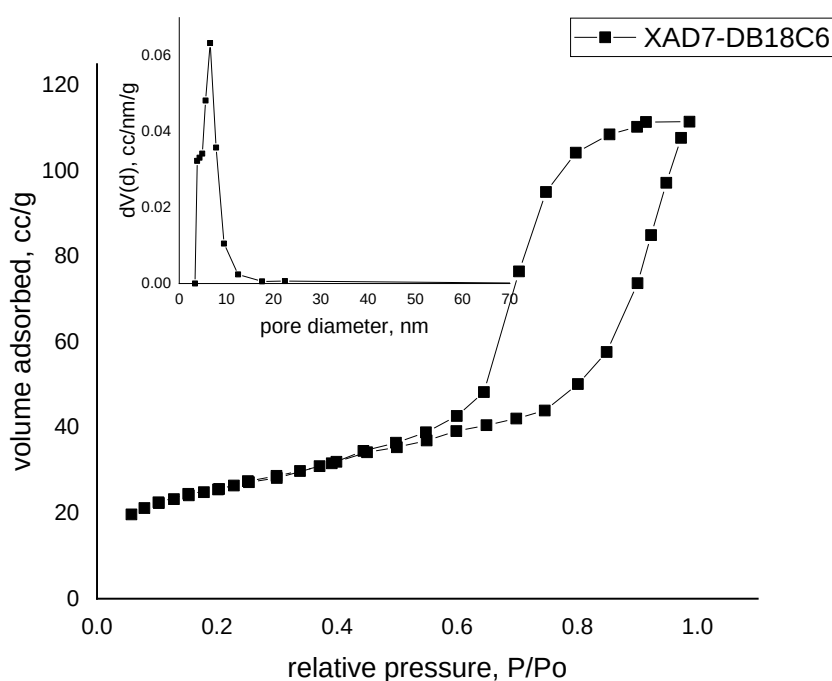


Figura 21. Suprafața BET

După evaluarea datelor putem concluziona că materialul prezintă o izotermă de tip IV. Prezența histerezisului este unul dintre principalii factori care arată apariția condensării capilare. Comparând histerezisul obținut cu IUPAC, obținem un tip H2b, reprezentativ pentru blocarea porilor, dar distribuția mărimii lăților gâtului este mult mai mare.

Metoda BET (Brunauer - Emmett - Teller) a fost utilizată pentru a obține suprafața specifică în intervalul 0,05-0,30 P/Po, indicând o valoare de $92\text{ m}^2/\text{g}$. Volumul total al porilor a fost obținut din ultimul punct de izotermă la $P/Po = 0,98655$ indicând o valoare de $1,730 \cdot 10^{-1}\text{ cc/g}$, pentru porii mai mici de 145,0 nm. Folosind

metoda BJH (Barrett-Joyner-Halenda), din ramura de desorbție, distribuția mărimii porilor indicată, la o distribuție unimodală în regiunea mezoporoasă, o valoare medie de $\sim 6,5$ nm.

În procesele de adsorbție este necesar să se cunoască timpul și temperatura de contact la care sistemul adsorbant-adsorbit ajunge la echilibru. În Figura 22 este reprezentată influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a Pd (II) asupra materialului XAD7-DB18C6

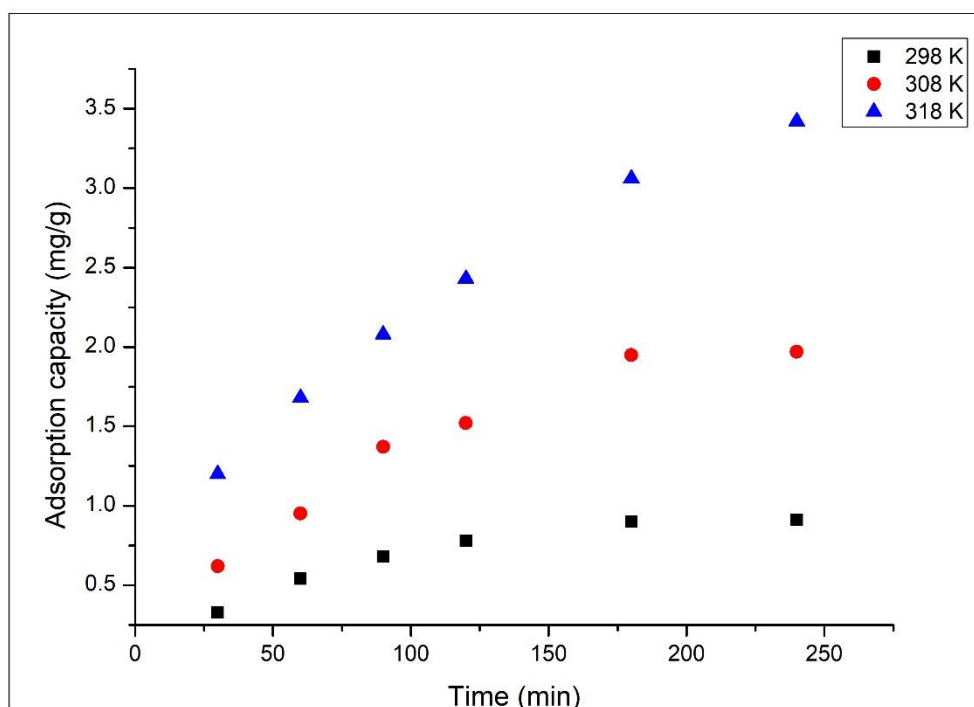


Figura 22. Influența timpului și temperaturii de contact asupra capacității de adsorbție a Pd (II) pe XAD7-DB18C6

Din datele experimentale s-a constatat că odată cu creșterea timpului de contact, capacitatea de adsorbție a materialului XAD7-DB18C6 crește, ajungând la maxim după 180 de minute. Timpul de contact selectat pentru studii suplimentare este de 180 de minute. Pe baza datelor experimentale obținute se poate considera că după 180 de minute a fost atins echilibrul de adsorbție. Deci, pentru studii suplimentare de echilibru a fost utilizat acest timp de contact. Creșterea temperaturii de la 298K la 318K arată că procesul de adsorbție este influențat de temperatură, capacitatea de adsorbție crește de la 0,83 mg/g la 3,56 mg/g

Distribuția speciilor de Pd (II) între materialul adsorbant și soluția de ioni de Pd (II), la echilibru, este foarte importantă pentru a determina capacitatea maximă de adsorbție a materialului XAD7-DB18C6.

Relația dintre concentrația ionilor în soluție la echilibru și capacitatea maximă de adsorbție a suprafeței materialului cu proprietăți adsorbante este prezentată în figura 23.

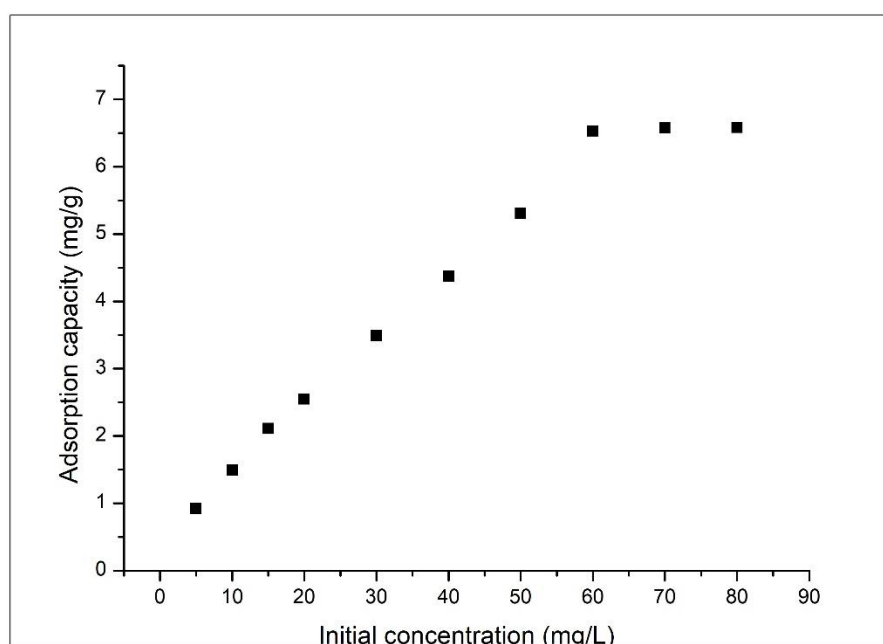


Figura 23. Influența concentrației inițiale asupra procesului de recuperare a ionilor de Pd (II) pe XAD7-DB18C6

Rezultatele experimentale arată că odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor Pd (II), cantitatea de metal adsorbit pe suprafața materialului XAD 7-DB18C6 crește. Acest lucru se datorează spațiului liber disponibil în masa materialului adsorbant. În momentul ocupării acestor spații, cantitatea de ioni metalici Pd (II) adsorbiți rămâne constantă, putând afirma că eficiența procesului de adsorbție este stagnantă. Acest moment este atribuit capacității maxime de adsorbție a materialului. Pentru materialul XAD7-DB18C6, capacitatea maximă de adsorbție este de 6,5 mg Pd (II) / g, iar concentrația de echilibru a Pd (II) fiind de ~ 60 mg / L.

Pentru a evalua mecanismul cinetic al procesului de adsorbție a Pd (II) pe XAD7-DB18C6, datele experimentale au fost modelate folosind ecuația cinetică de pseudo-primul ordin și pseudo-al doilea ordin.

În figura 24 (a) și (b) sunt prezentate graficele modelului cinetic de pseudo-ordin-unu și pseudo-ordin-doi și parametrii cinetici pentru adsorbția Pd (II) pe materialul studiat (tabelul 6) obținut la trei temperaturi diferite, utilizate în timpul studiilor de adsorbție (298, 308 și 318K).

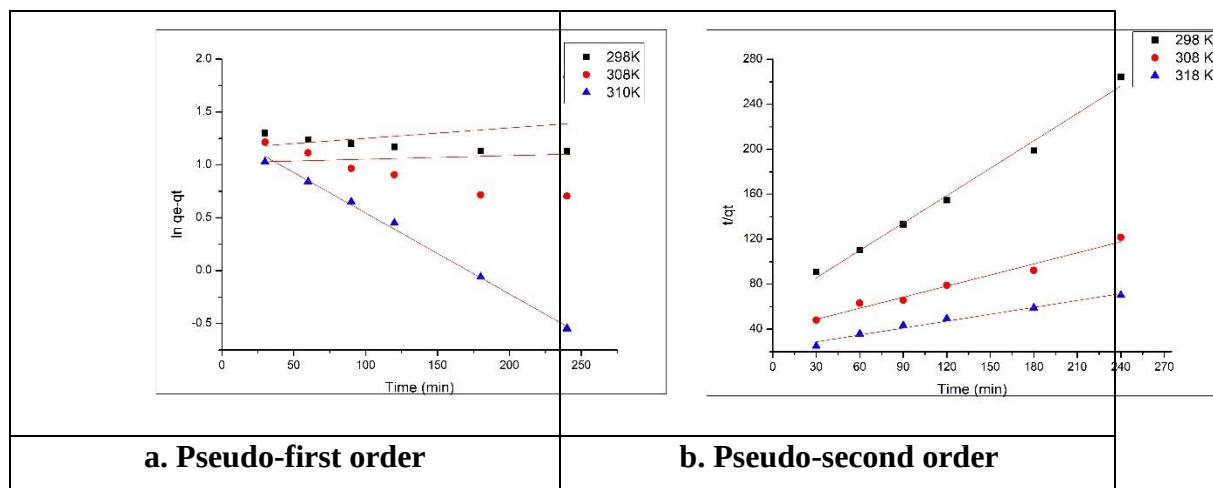


Figura 24. Modelele cinetice pentru adsorbția Pd (II) pe XAD7-DB18C6, la diferite temperaturi.

Tabelul 6. Parametrii cinetici pentru adsorbția Pd (II) pe materialul XAD7-DB18C6

Pseudo-ordin-unu				
Temperatura (K)	$q_{e, \text{exp}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	$q_{e, \text{calc}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
298	0.91	0.0008	3.64	0.8573
308	1.95	0.0014	3.39	0.9235
318	3.06	0.0076	3.28	0.9687
Pseudo-ordin-doi				
Temperatura (K)	$q_{e, \text{exp}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$q_{e, \text{calc}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
298	0.91	0.0247	1.23	0.9910
308	1.95	0.2269	2.01	0.9974
318	3.06	1.4049	3.30	0.9966

Valoarea constantei k_1 pentru modelul de pseudo-primul ordin a fost calculată utilizând panta reprezentării grafice liniare a $\ln(q_e - q_t)$ funcție de timp. În mod similar, a fost determinată constanta k pentru modelul de pseudo-ordinul doi, din panta reprezentării grafice lineare a t/q_t în funcție de timp. Dacă coeficientul de corelație R^2

este mai apropiat de 1, procesul de adsorbție prezintă o liniarizare mai bună pentru unul dintre cele două modele cinetice prezentate. Astfel, din datele experimentale prezentate în tabelul 6, se observă că modelul de pseudo-ordinul doi descrie mai bine adsorbția Pd (II) pe materialul studiat, deoarece coeficientul de corelație obținut R^2 este în intervalul 0,9991 -0,9966, în funcție de temperatură, fiind mai aproape de 1.

Această corelație corespunde cu datele din literatură care arată că procesul de adsorbție a Pd (II) este influențat de timp și temperatură.

Folosind valoarea obținută a constantei de viteză k_2 și ecuația Arrhenius se poate determina valoarea energiei de activare, E_a , asociată cu procesul de adsorbție.

Astfel, energia de activare a fost calculată folosind ecuația Arrhenius. Valoarea energiei de activare a fost calculată utilizând panta reprezentării grafice liniare a $\ln k_2$ ca funcție de $1/T$ (Figura 25).

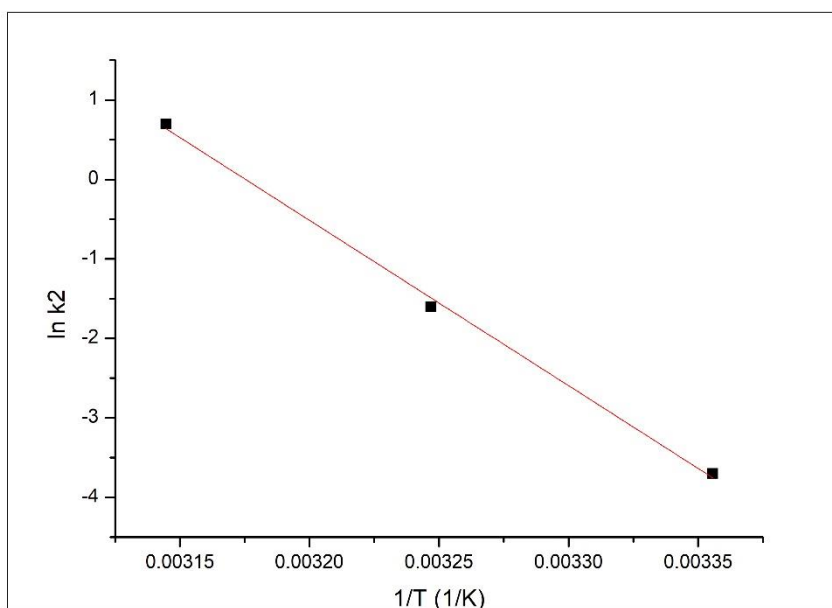


Figura 25. Diagrama Arrhenius

Din datele experimentale obținute, rezultă că energia de activare este de 1,73 kJ / mol, iar coeficientul de corelație R^2 este de 0,9999.

Dacă energia de activare, E_a , este mai mică de 40 kJ / mol, în cazul adsorbției Pd (II) putem afirma că este o adsorbție fizică.

Pentru a stabili comportamentul Pd (II) pe suprafața materialului adsorbant în timpul procesului de adsorbție, datele experimentale obținute au fost modelate folosind trei izoterme Langmuir, Freundlich și Sips care au derivat din izoterma

Langmuir și Freundlich. Coeficientul de corelație R^2 a fost calculat pentru a stabili care izotermă de adsorbție descrie cel mai bine procesul de adsorbție a Pd (II) pe materialul XAD7-DB18C6.

Izotermele de adsorbție a Pd (II) pe materialul polimeric XAD7-DB18C6 sunt prezentate în Figura 26 și parametrii rezultați sunt prezentați în Tabelul 7.

Valoarea coeficientului de corelație R^2 a fost obținute pentru datele experimentale, utilizând modelele izotermei Langmuir ($R^2 = 0,98549$), izotermei Freundlich ($R^2 = 0,97164$) și izotermei Sips ($R^2 = 0,99531$). Putem afirma că izoterma Sips descrie cel mai bine procesul de adsorbție al ionilor de Pd (II) pe material adsorbant, deoarece coeficientul de corelație R^2 este cel mai apropiat de 1.

Se observă, de asemenea, că valoarea capacității maxime de adsorbție evaluată pe baza modelului izoterm Sips are o valoare de 5,9 mg/g, mult mai aproape de valoarea experimental 6,5 mg/g. De asemenea, din valoarea coeficientului n_s mai mare decât 1, se poate spune că procesul de adsorbție este unul eterogen.

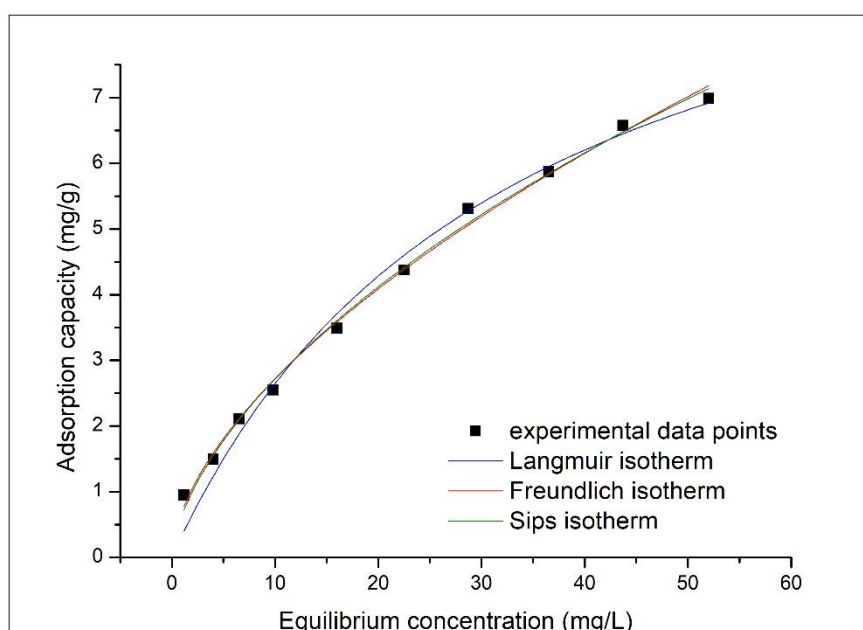


Figura 26. Modelul izotermului de adsorbție a ionilor de Pd (II) pe materialul XAD7-DB18C6

Tabelul 7. Parametrii modelului izoterm pentru adsorbția Pd (II) pe materialul XAD7-DB18C6

Izoterma Langmuir			
$q_{\text{ m, exp}}$ (mg / g)	$K_{\text{ L}}$ (L / mg)	$q_{\text{ L}}$ (mg / g)	R^2
6.5	0.0308	3.2	0.98549
Izoterma Freundlich			
$K_{\text{ F}}$ (mg / g)	$1 / n_{\text{ F}}$		R^2
0.7001	0.589		0.97164
Izoterma Sips			
$K_{\text{ s}}$	$q_{\text{ s}}$ (mg / g)	$1 / n_{\text{ s}}$	R^2
0011	5.9	0.36	0.99531

Pentru a investiga spontaneitatea și proprietățile termice ale procesului de adsorbție, reprezentarea grafică liniară a $\ln K_d$ în funcție de $1/T$ (Figura 27) ne oferă parametrii termodinamici asociați cu procesul de adsorbție Pd (II) pe materialul funcționalizat prezentat în Tabelul 8.

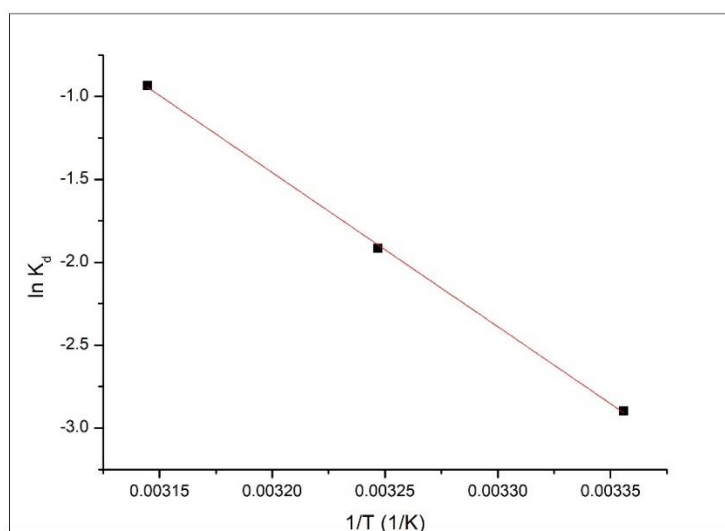


Figura 27. Diagrama $\ln K_d$ în funcție de $1/T$ pentru estimarea parametrilor termodinamici pentru recuperarea Pd (II) pe XAD7-DB18C6

Pe baza datelor obținute, parametrii termodinamici calculați sunt: energia Gibbs liberă (ΔG°), entalpia (ΔH°) și entropia (ΔS°).

Valoarea pozitivă a entalpiei, ΔH° , demonstrează că energia necesară pentru procesul de adsorbție este energia utilizată pentru a pune în contact ionii Pd (II) cu suprafața materialului adsorbant.

Valoarea energiei libere Gibbs, ΔG° , calculată din datele experimentale este negativă, ceea ce indică faptul că adsorbția Pd (II) pe XAD7- DB18C6 este un proces spontan și natural care devine mai negativ pe măsură ce temperatura crește. Efectul poate fi atribuit creșterii efective a suprafeței de contact dintre materialul adsorbant și ionii de Pd (II).

Valoarea pozitivă a entropiei (ΔS°) sugerează că adsorbția crește la interfața material/soluție și gradul de aglomerare a particulelor. Aceasta crește odată cu creșterea temperaturii, iar procesul poate fi atribuit unor modificări la suprafața materialului. Astfel, adsorbția Pd (II) pe suprafața materialului este un proces endoterm și spontan.

Tabelul 9. Parametri termodinamici pentru adsorbția ionilor de Pd (II) pe materialul XAD7-DB18C6

ΔH° (KJ / mol)	ΔS° (J / mol · K)	ΔG° (KJ / mol)			R^2
77.3	193.7	298 K	308 K	318 K	0.9996
		-57.6	-59.6	-61.5	

Datele prezentate mai sus, obținute în urma cercetării efectuate în cadrul proiectului, au fost publicate în revista indexată ISI:

Oana Grad, Mihela Ciopec, Adina Negrea, Narcis Duteanu, Petru Negrea, Raluca Voda, Evaluation of Performance of Functionalized Ambertile XAD7 with Dibenzo-18-Crown Ether-6 for Palladium Recovery, Materials, 2021, 14(4), 1003, DOI: 10.3390/ma14041003 (IF = 3.057).