

PROPRIETĂȚILE SORBȚIONALE ȘI CATALITICE ALE MONTMORILONITULUI INTERCALAT CU OLIGOMERI DE ALUMINIU

Vasile RUSU, Raisa NASTAS, Nina ȚÎMBALIUC,
Alexandru GONȚA, Alexei MAFTULEAC

Institutul de Chimie al AȘM

Efectul chemi-luminescenței luminolului prezintă un procedeu eficace de estimare comparativă a activității catalitice a catalizatorilor. S-a constatat că cel mai pronunțat efect catalitic, având o intensitate a chemi-luminescenței de 18 ori mai mare față de martor, posedă H-forma Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al³⁺ 2:1, după intercalare calcinat la 450°C. Această mostră posedă de asemenea o eficiență mai bună (94%) de oxidare a metiloranjului în prezența H₂O₂ și aciditate de tipul Brønsted mai pronunțată.

Cuvinte-cheie: montmorilonit, adsorbanți intercalați, metiloranj, chemi-luminescență.

SORPTION AND CATALYTIC PROPERTIES OF AL-PILLARED MONTMORILLONITE

The luminol chemiluminescence effect presents an effective procedure for comparative assessment of the catalytic activity of the catalysts. It was found that the most pronounced catalytic effect, having a chemiluminescence intensity about 18 times higher compared to the control sample, possess Al-pillared montmorillonite, obtained at initial molar ratio OH/Al³⁺ 2:1, afterwards calcined at 450°C and transformed into H-form. This sample also possess better efficiency (94%) of oxidation of the methyl-orange in the presence of H₂O₂ and more enhanced Brønsted acidity.

Keywords: montmorillonite, pillared adsorbents, methyl-orange, chemiluminescence.

Introducere

În ultimul timp se atrage o atenție deosebită mineralizării complete a poluanților organici din ape, astfel de tehnologii fiind numite tratări avansate ale apelor uzate (TAAU) sau procese oxidative avansate (*advanced oxidation processes, AOPs*), iar design-ul lor tehnologic este analizat sub diferite aspecte în sinteza bibliografică mai recentă [13].

Oxidarea catalitică eterogenă cu peroxid de hidrogen, numită oxidarea umedă catalitică cu peroxid de hidrogen (OUCP), este efectuată în prezența argilelor „pilonate”, obținute prin intercalarea (hidr)oxi-metalelor, fiind o tehnologie TAAU, de aplicare a argilelor „pilonate” considerată foarte perspectivă [7,15,21]. Peroxidul de hidrogen este considerat un agent de oxidare non-toxic pentru mediul ambiant, aplicarea acestuia favorizând oxidarea completă a poluanților până la CO₂. Oxidarea catalitică omogenă Fenton se efectuează utilizând peroxid de hidrogen în calitate de oxidant, în prezența ionilor Fe²⁺ în calitate de catalizator. Procesele foto-Fenton și de tipul foto-Fenton prezintă procese omogene și, de rând cu avantajele lor evidente pentru eliminarea poluanților organici, au anumite dezavantaje, printre care și formarea reziduurilor cu mari cantități de metale și pierderea catalizatorului [1,15]. De aceea, actualmente se atrage o atenție mare elaborării proceselor eterogene foto-Fenton și de tipul foto-Fenton. În calitate de catalizatori pot fi folosite minereuri ce conțin Fe(III), de exemplu hematit sau magnetit. Altă modalitate este de a încorpora Fe(III) pe diferite suporturi (de exemplu, zeoliți, polimeri), preferință dându-se însă mineralelor argiloase.

Încorporarea Fe(III) în mineralele argiloase poate fi efectuată folosind diferite strategii [15]. Cea mai simplă metodă este încorporarea prin schimb cationic, dar cantitățile de fier introduse sunt prea mici pentru a asigura condiții catalitice optime. Argilele „pilonate”, obținute prin intercalarea (hidr)oxi-Fe(III) policationilor, se dovedesc mai eficiente, dar condițiile de obținere a speciilor polimerice și structura polimerilor nu sunt stabilite complet.

Policationii (hidr)oxi-Al(III), [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ sau Al₁₃ (policationii Keggin) au o stabilitate mai înaltă, de asemenea structura lor și condițiile de sinteză sunt bine definite. De aceea, co-polimerizarea Al³⁺ și Fe³⁺ reprezintă o metodă atractivă de încorporare a ionilor de fier. Deși interpretarea naturii policationilor formați (polimerizare aparte sau substituții izomorfe ale ionilor Al³⁺ cu Fe³⁺ în cadrul policationilor Keggin) este controversată în literatură, mai important este faptul că ionii de fier pot fi încorporați în structura mineralelor argiloase (în spațiul inter-lamelar), astfel majorându-se proprietățile catalitice ale solizilor [15].

Dezavantajul co-polimerizării Al³⁺ și Fe³⁺ constă în dificultatea controlului cantităților de fier încorporate în argilă. De aceea, în varianta alternativă, la prima etapă se efectuează intercalarea argilei cu policationii Keggin (Al₁₃), apoi după calcinare se efectuează impregnarea argilei „pilonate” cu ioni Fe³⁺, urmată din nou de

calcinarea produsului. Mai multe exemple de aplicare a argilelor „pilonate” (inclusiv, Cu-Al-montmorilonit) în procese de tipul foto-Fenton (pentru degradarea diferiților poluanți în sisteme model sau ape uzate reale, inclusiv coloranților) sunt prezentate în sinteza bibliografică recentă [15]. Utilizarea Cu-Al-montmorilonit în calitate de catalizator foto-Fenton (în locul Fe-Al-montmorilonit) are drept avantaj menținerea activității catalitice într-un interval de pH mai larg (până la pH-ul cca 7), ceea ce permite tratarea apelor contaminate cu poluanți organici, fără necesitatea ajustării pH-ului.

Procesul foto-Fenton (eterogen [4,22] sau omogen [1,27]) este aplicat prin iradierea soluției cu raze ultraviolete (folosind diferite lămpi de iradiere), ceea ce este destul de costisitor. Utilizarea luminii solare pentru efectuarea acestei reacții ar fi mult mai rentabilă pentru aplicare la scară industrială [12,13,15,19].

Oxidarea catalitică cu H₂O₂ în prezența diferiților catalizatori a fost testată pentru eliminarea/oxidarea diferiților coloranți din soluții model sau ape uzate provenite de la întreprinderile textile și de producere a coloranților [4,19,21,22]. Lista coloranților supuși studiilor este foarte variată, totuși se dă preferință selecției unor coloranți model, ca reprezentanți ai anumitei clase de coloranți cu o structură mai simplă. În acest scop, frecvent este aplicat colorantul metiloranj (MO), ca model al azo-coloranților anionici (sulfonați) non-biodegradabili, cu o structură mai simplă pentru identificarea produșilor intermediari și finali, de asemenea factorilor de influență asupra cineticii procesului [23].

Anterior, au fost efectuate studii [25,26] în vederea stabilirii condițiilor optime pentru sinteza adsorbanților intercalați pe baza montmorilonitului Ascangel (R. Georgia). Scopul prezentei lucrări constă în elucidarea acidității Brønsted a adsorbanților intercalați, obținuți prin metoda convențională și competitivă, în stabilirea gradului de oxidare a metiloranjului (testat ca model în elaborarea tehnologiilor de purificare de azo-coloranți din apele uzate) și în estimarea comparativă a activității catalitice a adsorbanților, folosind efectul chemiluminescenței luminolului.

Material și metode

Sinteza adsorbanților intercalați, obținuți pe baza montmorilonitului Ascangel (R. Georgia) prin metoda convențională și competitivă, a fost descrisă anterior [25,26]. În legendele la figuri vor fi indicate unele precizări ale condițiilor experimentale aplicate pentru obținerea adsorbanților.

Condițiile de tratare cu acid

Circa 0,3-0,5 g de adsorbant calcinat s-a contactat (amestecător magnetic), prin tratări repetate (de 5 ori, la temperatura de cameră, fiecare tratare timp de 1 oră), cu soluții de HCl 0,01 N (raport solid : lichid 1:100). După contactarea finală, mostrele au fost spălate prin centrifugare, până la reacție negativă la ionii Cl⁻ (testul cu AgNO₃). Mostrele obținute au fost uscate la temperatura de 60°C timp de 2 ore.

Titrări pH-metrice

Pentru titrări, 0,1-0,15 g de probă au fost trecute în suspensii apoase (60 mL, în prezența electrolitului de suport NaCl la tăriile ionice 0,3 și 1 M) și supuse titrărilor alcalimetrice cu soluție de NaOH 0,01-0,03 N (în atmosferă inertă de argon), folosind dozator automat pentru dozare continuă a titrantului (calibrat la viteza de dozare 0,23 mL/min). Înregistrările s-au efectuat cu electrodul pH Turtle, conectat la calculator prin dispozitiv de interfață (Measurement interface for PC, Hanna Instruments, Portugal). Prelucrarea finală a datelor exportate s-a efectuat în programul Origin (Microcal Origin, MICROCAL SOFTWARE).

Oxidarea catalitică a metiloranjului

Într-un balon (250 ml), prevăzut cu refrigerent de reflux și agitator magnetic, s-au introdus cca 0,15 g de probă și 100 ml soluție de metiloranj (MO, cu o concentrație de cca 20 mg/L), agitând pentru omogenizarea suspensiei și stabilizare cca 30-40 min. la temperatura camerei, fără o monitorizare specială a iradierii solare (cum se procedează în mai multe lucrări [13,20,24]). În continuare, s-a adăugat soluție de H₂O₂ la diferite rapoarte [H₂O₂]/[MO], pentru stabilirea raportului molar optim. Continuând agitarea, pentru urmărirea dinamicii reacției, la anumite intervale de timp s-au prelevat alicote și, după filtrare prin filtru membranic (0,45 μm), au fost obținute spectrele UV-VIS, utilizând spectrofotometrul UV/VIS JENWAY 6505. Colorimetrarea s-a efectuat contra apei distilate, întrucât prezența H₂O₂ și a produșilor intermediari de la oxidarea MO practic nu influențează spectrul de absorbție al acestui colorant [2]. Eficiența decolorării (ED, %) s-a estimat conform expresiei:

$$ED, \% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100,$$

în care C₀ și C_t prezintă concentrațiile inițiale și după anumit timp.

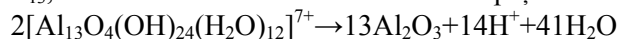
Efectuând în mod similar reacția (fără a adăuga peroxid de hidrogen, pentru păstrarea raportului solid : lichid, s-a adăugat doar apă distilată), s-a urmărit adsorbția colorantului în aceste condiții pe montmorilonitul intercalat.

Chemi-luminescența luminolului

S-a utilizat sistemul generator de chemi-luminescență luminol – H₂O₂, în prezența soluției tampon Tris-HCl (pH=8,72). La cca 0,001 g de probă în cuve de plastic s-au adăugat 200 μL luminol (LH, 10⁻⁴ M), 600 μL soluție tampon Tris-HCl (pH 8,72) și 100 μL H₂O₂ 10⁻⁴ M. După agitare timp de 10 sec., s-a înregistrat evoluția semnalului chemi-luminescent la intervale de 10 sec., utilizând lumino-metrul GLOMAX 20/20 lumino-meter, Promega Corporation.

Rezultate și discuții**1. Aciditatea Brønsted a adsorbanților**

În linii generale, se consideră că aciditatea adsorbanților intercalați provine din trei surse principale, incluzând mineralul argilos original, cationii utilizați pentru intercalare, legăturile formate între mineral și pilier (*pilon*) [5,6,8,18]. Adsorbanții intercalați posedă atât aciditate de tip Brønsted (poziții donore de protoni), cât și aciditate de tip Lewis (poziții acceptore de un cuplu de electroni). Pozițiile acide Lewis se consideră că sunt localizate pe pilonii oxidului metalului (după calcinare). Proveniența acidității Brønsted este mai diversă [8]. Pozițiile acide Brønsted pot proveni de la grupările structurale hidroxilice ale mineralului argilos original. Protonii se pot forma la etapa de intercalare ca rezultat al procesului de polimerizare a speciilor oligomerice în spațiul inter-lamelar. De asemenea, protonii se produc la etapa de calcinare, în procesul dehidratării/dehidroxilării cationilor Keggin Al₁₃, cu formarea oxidului de aluminiu în spațiul inter-lamelar al mineralului [28]:



Tăria acidității Brønsted și Lewis și cantitățile lor depind de tipul mineralului argilos și de agenții de intercalare. Tratarea termică diminuează aciditatea adsorbanților, îndeosebi aciditatea de tip Brønsted, cea de tip Lewis fiind mai stabilă termic. Diferențierea exactă a acidității de tip Brønsted și de tip Lewis în mediu apos este dificilă, în principal din cauza modificării proprietăților acide ale suprafeței solide sub acțiunea apei, care (în rolul de bază puternică) interacționează cu centrul acizilor Lewis. Estimativ, aciditatea de tip Brønsted se evaluează determinând ionii H⁺ în soluție, rezultați din schimbul ionic al protonilor de pe suprafața solidă la contactarea cu soluții de NaCl sau NH₄CH₃COO [16]. De asemenea, se aplică titrări acido-bazice (pH-metrică sau în prezența indicatorilor) a solizilor în mediu apos [3,9,10,16].

Al-montmorilonitul intercalat prin metoda convențională posedă (la tăria ionică a electrolitului de suport 0,3 M) o aciditate Brønsted de ordinul 0,07 mechiv/g după calcinare la 350°C, micșorându-se până la 0,04 mechiv/g după calcinare la 450°C. Intercalarea montmorilonitului prin metoda intercalării competitive modifică proprietățile de suprafață ale adsorbanților, majorând de cca două ori aciditatea pentru mostrele după calcinare la 350°C (mai puțin pronunțat după calcinare la 450°C), față de mostrele intercalate prin metoda convențională (Fig.1,2). De menționat că mostra Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv, uscată în continuare la temperatura de 105°C, posedă distinct caracter acid dibazic, ceea ce nu este caracteristic pentru mostrele calcinate la temperaturi mai ridicate (Fig.2).

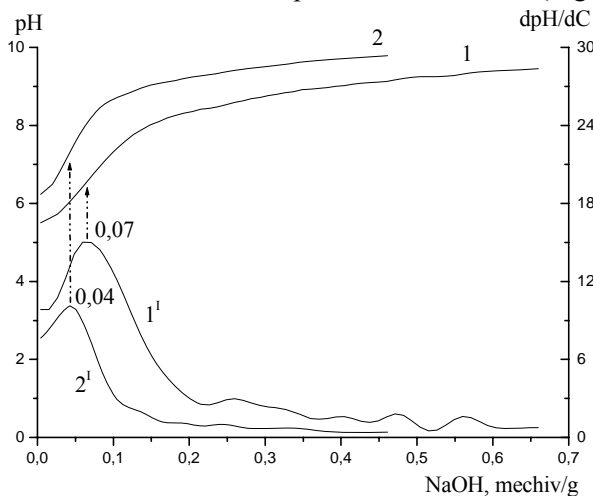


Fig.1. Titrația alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a Al-montmorilonitului, intercalat cu specii de aluminiu la raportul molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1. Mostre calcinate la temperatura 350°C (1) și 450°C (2). 1', 2' – curbele diferențiale.

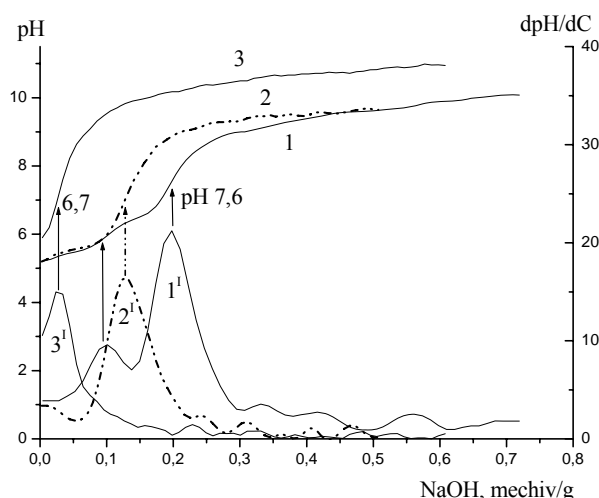


Fig.2. Titrația alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 0,3 M) a Al-Cu-montmorilonitului, obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II). Mostre calcinate la temperatura 105°C (1), 350°C (2) și 450°C (3). 1', 2', 3' – curbele diferențiale.

Tratarea cu soluții diluate de acid duce la majorarea acidității adsorbantilor (Fig.3,4). Pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu s-a obținut majorarea acidității Brönsted pe o suprafață de cca 9-10 ori (în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport), iar pentru adsorbantii obținuți prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II) s-a obținut o majorare de cca 4-5 ori, în comparație cu mostrele până la tratare cu acid. Valorile pH-ului inițial, pentru H-formele Al-montmorilonit intercalat convențional, constituie cca 4,5-4,7. Pentru H-formele Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv, valorile pH-ului inițial sunt cu 0,2-0,3 unități mai ridicate (Fig.3,4). În ansamblu, cu majorarea tăriei ionice a electrolitului de suport, aciditatea determinată în punctele stoichiometrice ale curbelor de pH de asemenea se majorează.

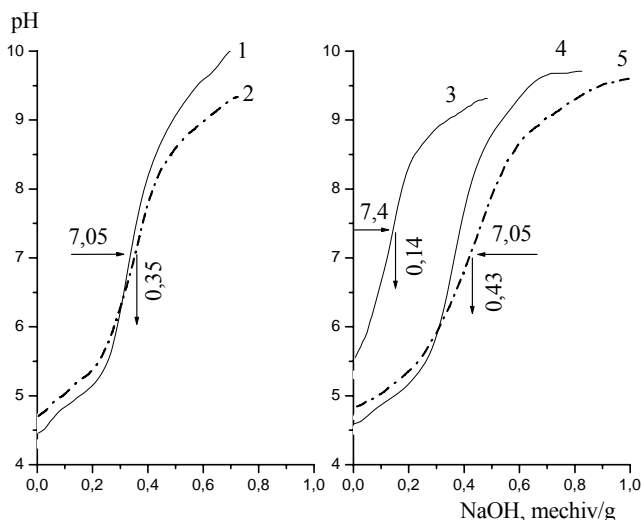


Fig.3. Titrarea alcalimetrică a Al-montmorilonitului intercalat (curba 3) și a H-formelor (1, 2, 4, 5). Electrolit de suport NaCl 0,3 M (1, 4) și 1 M (2, 3, 5). Al-montmorilonit intercalat cu specii de aluminiu la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1 (curbele 1, 2) și 2:1 (curbele 3-5).

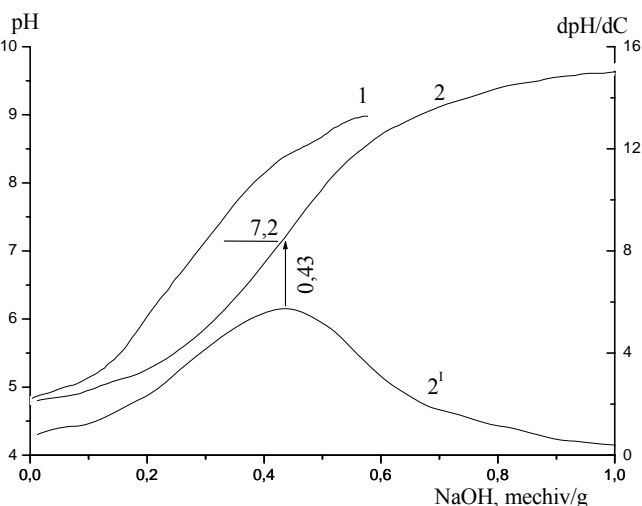


Fig.4. Titrarea alcalimetrică (electrolit de suport NaCl 1 M) a H-formelor, obținute din Al-Cu-montmorilonit intercalat, calcinat la 350°C (curba 1) și 450°C (curba 2). 2' – curba diferențială.

2. Decolorarea/oxidarea metiloranului

În funcție atât de condițiile experimentului (concentrațiile reactivilor, raport solid : lichid etc.), cât și de catalizatorii utilizați, raportul optim molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$ folosit pentru decolorarea/oxidarea metiloranului (MO) diferă, fiind stabilit, de exemplu, de ordinul $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}] \sim 60:1$ conform [2] sau de ordinul $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}] \sim 300:1$ conform [29], ceea ce implică determinarea lui experimentală pentru condițiile concrete.

Acțiunea iradierii cu raze UV (fără catalizator și H_2O_2) sau tratării doar cu H_2O_2 (fără catalizator și iradiere UV) se dovedește neglijabilă chiar după 3 zile de tratare a metiloranului [2]. Iradierea cu raze solare (modelare), în lipsa catalizatorului, de asemenea demonstrează fotostabilitatea înaltă a colorantului [23].

Rezultatele prezentate în Figura 5 de asemenea indică stabilitatea înaltă a metiloranului (MO). Pentru urmărirea dinamicii reacției, au fost analizate spectrele UV-VIS, în domeniile corespunzătoare maximelor absorbției colorantului (λ cca 460 nm, pentru monitorizarea decolorării, și cca 270 nm, pentru monitorizarea degradării structurii aromatice [19,29]). Eficiența decolorării (ED, %), estimată din diminuarea maximului absorbției colorantului (λ cca 460 nm), atinge doar 7% după 3 zile de contactare a colorantului cu H_2O_2 la raportul molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$ 300:1 și doar 13% după contactare timp de 1 oră cu H_2O_2 la raportul de masă 1500:1.

Efectuând în mod similar reacția, fără a adăuga peroxid de hidrogen, s-a urmărit adsorbția colorantului în aceste condiții pe montmorilonitul intercalat (H-Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv, Fig.6). Eficiența decolorării (ED, %), la raportul solid:lichid (g/L) 1,5:1, atinge cca 35% după 30 min. de contactare, practic fără schimbări în continuare. În Figura 7 sunt prezentate spectrele UV-VIS ale metiloranului după oxidare cu H_2O_2 , la diferite raporturi $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$, în prezența H-formei Al-Cu-montmorilonitului intercalat competitiv. Eficiența decolorării colorantului crește pe măsura majorării raportului $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$, la raportul de masă 1500:1 atingând 80% după doar 30 min. de contactare, ceea ce constituie o eficiență mult mai înaltă în comparație cu rezultatele obținute în modelările în lipsa H_2O_2 sau adsorbantului (Fig.5,6).

Condițiile de pregătire a adsorbantilor influențează asupra proprietăților sorbționale și eficienței decolorării colorantului. Etapa finală în procesul de obținere a adsorbantilor intercalați este calcinarea produsului, de obicei în intervalul de temperaturi 300-500°C, dar în funcție de scop intervalul poate varia. În procesul de calcinare, oligomerii intercalați sunt supuși dehidroxilării și, fiind convertiți în particule rigide metal-oxid, „coase” prin forțe van der Waals straturile elementare ale argilei. Astfel, particulele rigide metal-oxid devin „piloni” între straturile elementare ale argilei; acestea, fiind separate, formează o structură bidimensională.

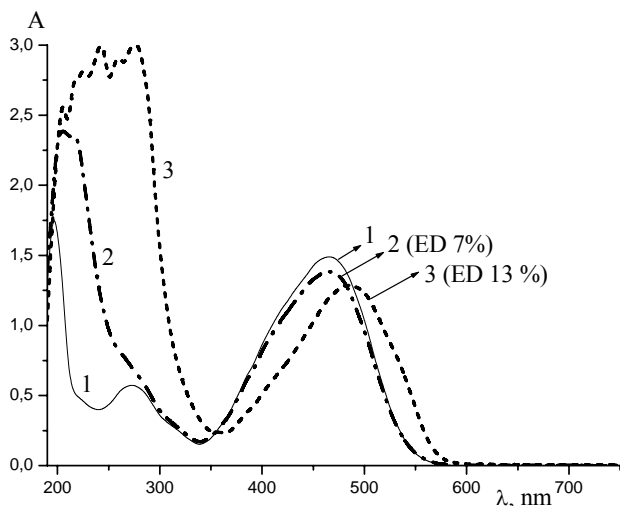


Fig.5. Spectrele UV-VIS ale metiloranjului (MO) inițial (1), după contactare (3 zile) cu H₂O₂ la raportul molar [H₂O₂]/[MO] 300 : 1 (2) și după contactare timp de 1 oră cu H₂O₂ la raportul de masă 1500 : 1 (3).

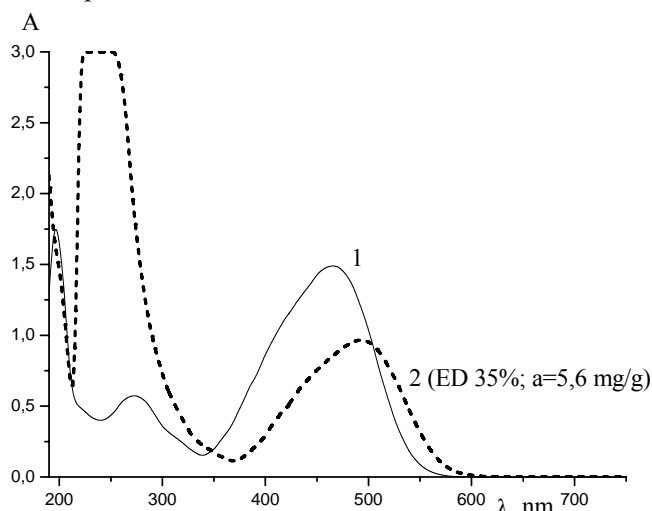


Fig.6. Spectrele UV-VIS ale metiloranjului (MO) inițial (1) și după contactare timp de 1 oră (2) cu H-Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (după intercalare calcat la 350°C). Raport solid:lichid (g/L) 1,5 : 1.

În funcție de temperatura de calcinare, H-formele obținute în continuare posedă proprietăți sorbționale diferite. Capacitatea de adsorbție (în lipsa H₂O₂) a metiloranjului este de două ori mai mare în cazul H-formei obținute din Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv și calcat în continuare la 450°C, în comparație cu mostra obținută din adsorbantul calcat la 350°C (Fig.6,8). De asemenea, diferă eficiența oxidării colorantului în prezența H₂O₂, ajungând la 93% în cazul utilizării H-formei obținute din Al-Cu-montmorilonit calcat la 450°C, în comparație cu 80% pentru mostra obținută din adsorbantul calcat la 350°C (Fig.7,8).

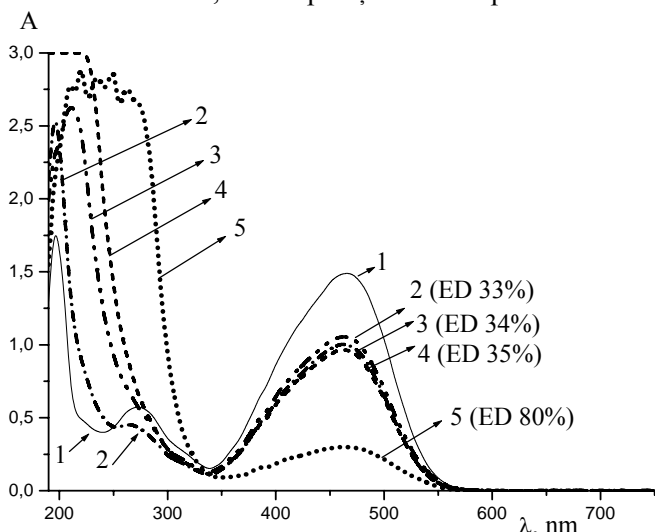


Fig.7. Spectrele UV-VIS ale metiloranjului (MO) inițial (1) și după oxidare cu H₂O₂ în prezența H-formei Al-Cu-montmorilonitului intercalat competitiv (după intercalare calcat la 350°C). Raporturi molare [H₂O₂]/[MO] 60:1 (2), 300:1 (3), 600:1 (4), raport de masă 1500:1 (5). Raport solid : lichid (g/L) 1,5:1. Contactare timp de 30 min.

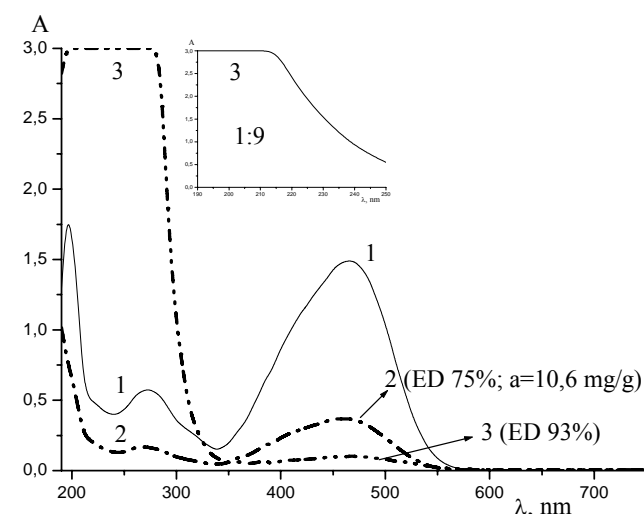


Fig.8. Spectrele UV-VIS ale metiloranjului (MO) inițial (1), după contactare (2) cu H-Al-Cu-montmorilonit intercalat competitiv (după intercalare calcat la 450°C) și după oxidare (3) cu H₂O₂ în prezența H-Al-Cu-montmorilonitului. Raport de masă [H₂O₂]/[MO] 1500:1. Raport solid : lichid (g/L) 1,5:1. Contactare 30 min. Insert - diluție 1:9.

H-formele Al-montmorilonitului intercalat convențional (doar cu oligomeri de aluminiu) posedă de asemenea proprietăți sorbționale pronunțate (Fig.9,10). În funcție de raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ aplicat pentru intercalarea montmorilonitului, H-formele obținute în continuare posedă proprietăți sorbționale diferite. Moștra obținută la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1 posedă proprietăți sorbționale (în lipsa H_2O_2) mai înalte, de asemenea o eficiență mai bună de oxidare a metiloranjului în prezența H_2O_2 (ED 94%), față de moștra obținută la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1 (Fig.9,10). De menționat că această mostră posedă de asemenea aciditate de tipul Brønsted mai pronunțată (Fig.3).

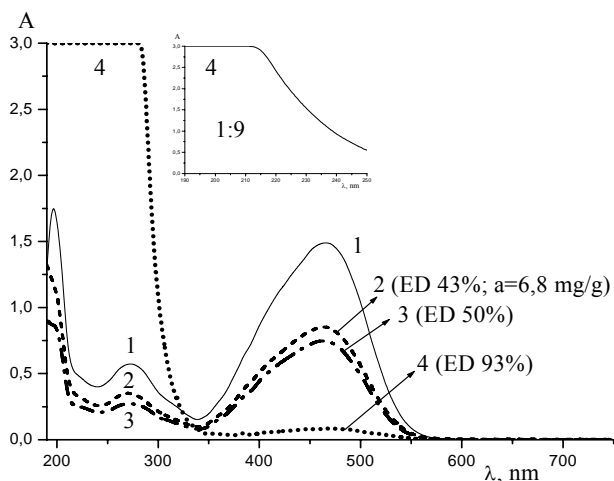


Fig.9. Spectrele UV-VIS ale metiloranjului (MO) inițial (1), după contactare (2) cu H-Al-montmorilonit intercalat convențional (intercalat cu specii de aluminiu la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 1,5:1, după intercalare calcinat la 450°C), după oxidare (3) cu H_2O_2 în prezența H-Al-montmorilonitului la raportul molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$ 300:1, după oxidare (4) cu H_2O_2 în prezența H-Al-montmorilonitului la raportul de masă $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$ 1500:1. Raport solid : lichid (g/L) 1,5:1. Contactare timp de 30 min. Insert – diluție 1:9.

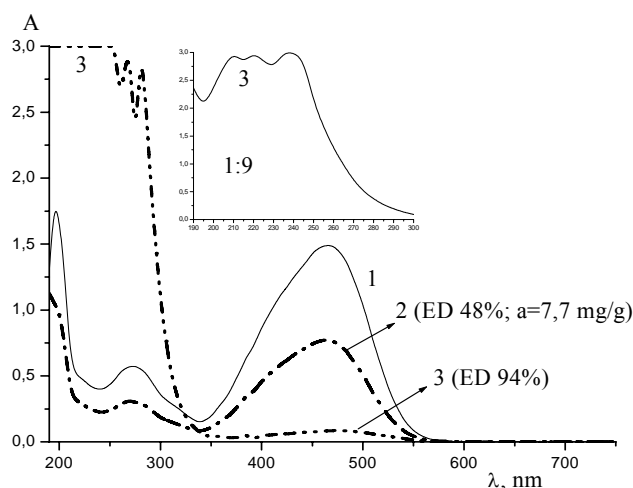
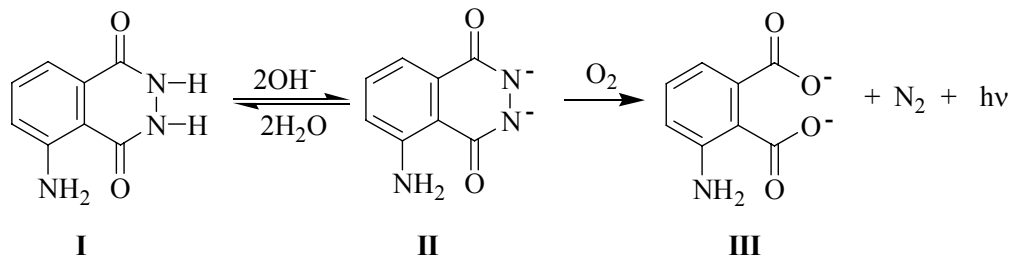


Fig.10. Spectrele UV-VIS ale metiloranjului (MO) inițial (1), după contactare (2) cu H-Al-montmorilonit intercalat convențional (intercalat cu specii de aluminiu la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, după intercalare calcinat la 450°C) și după oxidare (3) cu H_2O_2 în prezența H-Al-montmorilonitului. Raport molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MO}]$ 1500:1. Raport solid : lichid (g/L) 1,5:1. Contactare timp de 30 min. Insert – diluție 1:9.

3. Chimi-luminescența luminolului

Efectul chimi-luminescenței luminolului prezintă un procedeu eficace de estimare comparativă a activității catalitice a sistemelor supuse analizei, inclusiv a mineralelor argiloase. Schema mecanismului emanării chimi-luminescenței luminolului (I) în mediu bazic (II) în prezența unui agent de oxidare (O_2 , H_2O_2), cu formarea dianionului amino-ftalat (III) și emisia unei cuante de lumină ($h\nu$), este prezentată astfel [30]:



Metalele de tranziție (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}) catalizează descompunerea peroxidului de hidrogen, cu formarea radicalilor (OH^* , HO_2^* , O_2^*), care participă la oxidarea luminolului, catalizând astfel efectul chimi-luminescenței [14].

Figura 11 prezintă efectul influenței catalizatorilor asupra chimi-luminescenței luminolului în prezența H_2O_2 . Cel mai pronunțat efect catalitic, având o intensitate a chimi-luminescenței de 18 ori mai mare față de martor (Fig.11), posedă moștra H-Al-montmorilonit intercalat convențional (intercalat cu specii de aluminiu la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1, după intercalare calcinat la 450°C). Această mostră posedă de asemenea o eficiență mai bună de oxidare a metiloranjului în prezența H_2O_2 (Fig.10) și aciditate de tip Brønsted mai pronunțată (Fig.3).

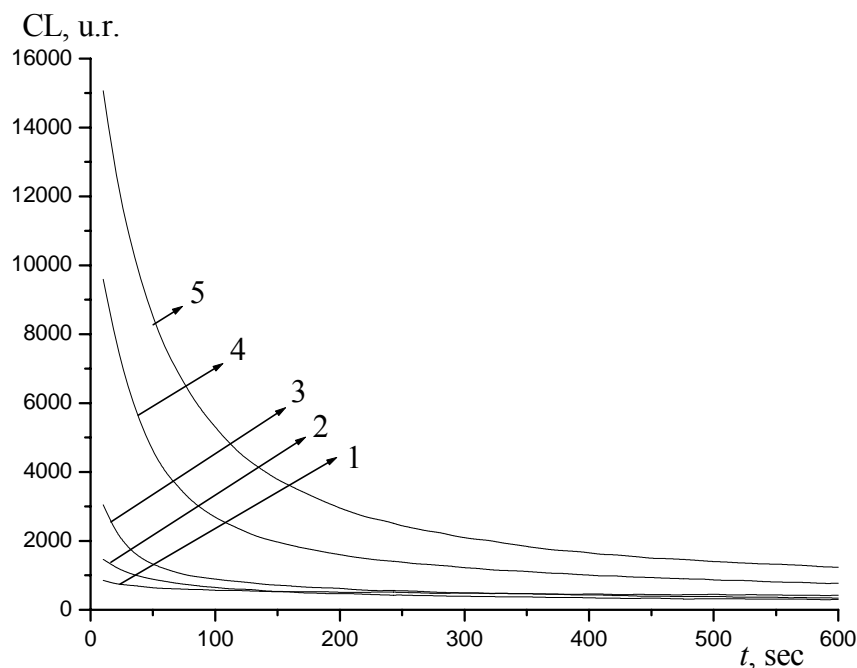


Fig.11. Intensitatea emanării chemi-luminescenței (CL, unități relative, u.r.) funcție de timp, a luminolului în prezența H_2O_2 și diferiților catalizatori. 1 – martor (luminol+ H_2O_2), 2 – luminol+ H_2O_2 în prezența H-formei Al-Cu-montmorilonitului intercalat competitiv (după intercalare calcinat la $350^\circ C$), 3 – luminol+ H_2O_2 în prezența H-formei Al-Cu-montmorilonitului intercalat competitiv (după intercalare calcinat la $450^\circ C$), 4 – luminol+ H_2O_2 în prezența H-Al-montmorilonit intercalat convențional (intercalat cu specii de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 1,5:1, după intercalare calcinat la $450^\circ C$), 5 – H-Al-montmorilonit intercalat convențional (intercalat cu specii de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 2:1, după intercalare calcinat la $450^\circ C$).

4. Mecanismul oxidării coloranților

În linii generale, produsele finale ale mineralizării metiloranjului prezintă CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} [23], de asemenea nu se exclude posibilitatea formării N_2 și oxizilor de azot, stabilite în baza analizelor HPLC-MS (cromatograf pentru lichide cuplat cu mas-spectrometru). Deși însuși mecanismul reacției de oxidare stabilit în [23] s-a studiat în alte condiții (în prezența catalizatorului TiO_2 cu iradiere solară artificială), schema generală a degradării colorantului include procese de hidroxilare, ruperea grupărilor metilice și sulfonice, ruperea legăturilor C-N, formarea 1,3,5-trihidroxi-benzen, ruperea inelului benzenic și mineralizarea totală. În cazul iradierii soluției cu raze ultraviolete în prezența H_2O_2 , se postulează formarea la prima etapă a radicalilor de hidroxil (OH^*), care în continuare oxidează metiloranjul [2]. Radicalii organici rezultați inițiază un lanț de reacții de oxidare, rezultând produșii finali CO_2 , H_2O și săruri anorganice.

Mecanismul oxidării coloranților, în prezența argilelor intercalate și H_2O_2 , actualmente este în discuție [15]. În cazul aplicării Fe^{3+} -argilei intercalate, la prima etapă se presupune [11] inițierea fotoreducerii Fe^{3+} pe suprafață sub acțiunea iradierii cu raze ultraviolete. În continuare, ionii Fe^{2+} formați pe suprafață accelerează descompunerea H_2O_2 , cu formarea radicalilor de hidroxil (OH^*), care atacă moleculele de colorant adsorbite pe suprafața argilei, ducând în final la mineralizarea colorantului pe suprafață și la formarea CO_2 și H_2O . Totuși, rolul adsorbției organicii pe suprafața argilei rămâne neclar [15].

Actualmente, rămâne neclar și mecanismul activității catalitice a Cu-argilelor intercalate în prezența H_2O_2 . Cu-argilele intercalate manifestă proprietăți catalitice pronunțate, de asemenea posedă o rezistență înaltă solubilizării ionilor de Cu^{2+} [21]. Totodată, se constată lipsa concordanței între gradul de reducere a ionilor de Cu^{2+} pe suprafața catalizatorului și activitatea lui catalitică, de asemenea se constată lipsa concordanței între gradul de solubilizare a ionilor de Cu^{2+} și activitatea catalitică, ceea ce sugerează că mecanismul reacției de oxidare în prezența Cu-argilelor intercalate este, mai probabil, diferit față de mecanismul cu participarea ionilor de Cu^{2+} în soluție (în procese de tip foto-Fenton).

Concluzii

1. Tratarea adsorbanților intercalați cu soluție diluată de acid duce la majorarea acidității de tip Brønsted (poziții donore de protoni) pe suprafața adsorbanților. Pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu s-a obținut majorarea acidității Brønsted pe o suprafață de cca 9-10 ori, iar pentru adsorbanții obținuți prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II) s-a obținut o majorare de cca 4-5 ori, în comparație cu mostrele inițiale.

2. Proprietățile sorbționale ale adsorbanților față de metiloranj (testat ca model în elaborarea tehnologiilor de purificare de azo-coloranți din apele uzate) sunt de asemenea influențate de condițiile de sinteză a adsorbanților. Cea mai înaltă eficiență de oxidare (ED 94%) a metiloranjului cu H₂O₂ s-a obținut în prezența H-formei Al-montmorilonitului intercalat convențional, obținut la raportul molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1.

3. Efectul chemi-luminescenței luminolului prezintă un procedeu eficace de estimare comparativă a activității catalitice a catalizatorilor. S-a constatat că cel mai pronunțat efect catalitic, având o intensitate a chemi-luminescenței de 18 ori mai mare față de martor, posedă H-forma Al-montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu obținuți la raportul molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1 (după intercalare calcinat la 450°C). Această mostră posedă de asemenea o eficiență mai bună de oxidare a metiloranjului în prezența H₂O₂ și aciditate de tip Brønsted mai pronunțată.

Bibliografie:

1. ABO-FARHA, S.A. Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Fenton-Like, Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like. In: *J. American Sci.*, 2010, vol.6(10), p.128-142.
2. ALEBOYEH, A., ALEBOYEH, H., MOUSSA, Y. „Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. In: *Dyes and Pigments*, 2003, vol.57, p.67-75.
3. ALEMDAROGLU, T. Assessment of a suitable method to determine the surface acidity of bentonite samples. In: *Comm. Fac. Sci. Univ. Ank., Series B.*, 2002, vol.48, no.1, p.15-24.
4. AWATE, S.V., SUZUKI, K. Enhanced adsorption capacity and photo-catalytic oxidative activity of dyes in aqueous medium by hydrothermally treated titania pillared clay. In: *Adsorption*, 2001, no.7, p.319-326.
5. BERGAYA, F., AOUAD, A., MANDALIA, T. Pillared clays and clay minerals. In: *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*. BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. (Eds). Elsevier Ltd. 2006. vol.1, Chapter 7.5, p.393-421.
6. CARRAD, K.A. Introduction: Clay Structure, Surface Acidity, and Catalysis. In: *Handbook of layered materials. Part I. Clay Minerals*. SCOTT, M., CARRAD, K.A., DUTTA, P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004. p.1-37.
7. CAUDO, S., GENOVESE, C., PERATHONER, S., CENTI, G. Copper-pillared clays for agro-food wastewater purification with H₂O₂. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol.107, p.46-57.
8. COOL, P., VANSANT, E.F. Pillared Clays and Porous Clay Heterostructures. In: *Handbook of layered materials. Part II. Other Layered Materials*. SCOTT, M., CARRAD, K.A., DUTTA, P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004. p.261-311.
9. DEHOU, S.C., WARTEL, M., RECOURT, P., REVEL, B., BOUGHRIET, A. Acid Treatment of Crushed Brick (from Central African Republic) and its Ability (After FeOOH Coating) to Adsorb Ferrous Ions from Aqueous Solutions. In: *The Open Materials Science Journal*, 2012, vol.6, p.50-59.
10. FATIMAH, I., WANG, S., WIJAYA, K. A Comparative Study on Aluminium Pillared Smectite Synthesis from Synthetic Saponite and Indonesian Montmorillonite. In: *AJChE*, 2008, vol.8, no.1, p.70-78.
11. FENG, J., HU, X., YUE, P.L., ZHU, H.Y., LU G.Q. A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photocatalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. In: *Chem. Eng. Sci.*, 2003, vol.58, p.679.
12. GANESAN, R., THANASEKARAN, K. Decolourisation of textile dyeing wastewater by modified solar Photo-Fenton oxidation. In: *Intern. J. of Environmental Sciences*, 2011, no.6, p.1168-1176.
13. GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment. I: Oxidation technologies at ambient conditions. In: *Advances in Environmental Research*, 2004, no.8, p.501-551.
14. GUILBAULT, G.G. Kinetic methods of analysis. In: *Fluorescence, Theory, Instrumentation and Practice*. (Edited by GUILBAULT, G. G.). 1967. Edward Arnold, London.
15. HERNEY-RAMIREZA, J., MIGUEL, A. VICENTE, M.A., MADEIRA, L.M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment. In: *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol.98, p.10-26.

16. LEOFANTI, G., TOZZOLA, G., PADOVAN, M., PETRINI, G., BORDIGA, S., ZECCHINA, A. Catalyst characterization: applications. In: *Catalysis Today*, 1997, vol.34, p.329-352.
17. MANJU, K., SUGUNAN, S. Selective Methyl Tert-Butyl Ether Synthesis over Metal Exchanged Pillared Clays. In: *Journal of Porous Materials*, 2005, vol.12, p.323-336.
18. MISHRA, T. Transition Metal Oxide-Pillared Clay Catalyst. Chapter 5. Synthesis to Application. In: *Pillared Clays and Related Catalysts*. GIL, A., KORILI, S.A., TRUJILANO, R., VICENTE, M.A. (Eds). Springer Science-Business Media, LLC, 2010, p.99-128.
19. MUTHUVEL, I., KRISHNAKUMAR, B., SWAMINATHAN, M. Solar active fire clay based hetero-Fenton catalyst over a wide pH range for degradation of Acid Violet 7. In: *Journal of Environmental Sciences*, 2012, vol.24(3), p.529-535.
20. NEAMTU, M., YEDILER, A., SIMINICEANU, I., KETTRUP, A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, vol.161, p.87-93.
21. PERATHONER, S., CENTI, G. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams. In: *Topics in Catalysis*, 2005, vol.33, no.1-4, p.207-224.
22. PODE, R., POPOVICI, E., VASILE, A., COCHECI, L., DVININOV, E. Sorption and photocatalytic degradation of azoic dyes on tio₂-pillared montmorillonitic clay. In: *Revue Roumaine de Chimie*, 2009, vol.54(4), p.313-321.
23. PREVOT, A.B., BASSO, A., BAIOCCHI, C., PAZZI, M., MARCI, G., AUGUGLIARO, V., PALMISANO, L., PRAMAURO, E. Analytical control of photocatalytic treatments: degradation of a sulfonated azo dye. In: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, vol.378, p.214-220.
24. RAMIREZ, J.H., COSTA, C.C., MADEIRA, L.M. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. In: *Catalysis Today*, 2005, vol.107-108, p.68-76.
25. RUSU, V., NASTAS, R., OBREJA-NISTOR, L., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O., PUȘCAȘU, B. Particularități de sinteză a adsorbantilor intercalați pe bază de montmorilonit. In: *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM*, 2011, nr.1, p.94-105.
26. RUSU, V., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O. Caracteristici sorbționale-structurale ale montmorilonitului intercalat convențional și competitiv cu oligomeri de aluminiu. In: *Studia Universitatis. Seria „Științe reale și ale naturii”*, 2012, nr.6(56), p.87-95. ISSN 1814-3237
27. SUNDARARAMAN, T.R., RAMAMURTHI, V., PARTHA, N. Decolorization and COD Removal of Reactive Yellow 16 by Fenton Oxidation and Comparison of Dye Removal with Photo Fenton and Sono Fenton Process. In: *Modern Applied Sci.*, 2009, vol.8, no.8, p.15-22.
28. TOMLINSON, A.G. Characterization of Pillared Layered Structures. In: *Journal of Porous Materials*, 1998, vol.5, p.259-274.
29. VERMA, P., BALDRIAN, P., NERUD, F. Decolorization of structurally different synthetic dyes using cobalt(II)/ascorbic acid/hydrogen peroxide system. In: *Chemosphere*, 2003, vol.50, p.975-979.
30. WHITE, H.E., ZAFIRION, O., KFIGI, E.H., HILL, M.M. Chemiluminescence of luminol: The chemical reaction. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, vol.86, p.940-941.

Prezentat la 12.02.2014