

În acord cu **Planul de realizare al proiectului obiectivul general al proiectului RE-ADPHOTOCAT**, constă în dezvoltarea unor noi materiale adsorbante prin funcționalizarea hidroxizilor dubli stratificați cu lichide ionice (IL) și utilizarea acestora în recuperarea metalelor platinice, PGM (Pd și Pt) din soluții apoase. Pentru a satisface cererea în continuă creștere de metale prețioase, în ultimii ani, recuperarea PGM-urilor din resurse secundare este considerată a fi o soluție potențială. Această nouă abordare, de utilizare a IL, „solvent verde” ca extractant imobilizat în suporturi solide LDH, pentru recuperarea PGM din soluțiile apoase reziduale este în conformitate cu principiul dezvoltării durabile și în deplină compatibilitate cu protecția mediului. Pentru a ține cont de planul de acțiune privind economia circulară a Uniunii Europene, **inovația acestui proiect** a constat în valorificarea materialelor adsorbante epuizate ca materiale fotocatalitice în procesul de tratare a apelor cu conținut de compuși indezirabili.

Pentru realizarea obiectivului general s-au prevăzut următoarele obiective specifice:

- **Obiectivul 1 - Obținerea și caracterizarea hidroxizilor dubli stratificați funcționalizați cu lichide ionice**

Au fost sintetizate 3 seturi de hidroxizi dubli stratificați Zn_4Al , Zn_3Al și Mg_3Al . Aceștia au fost funcționalizați cu diferite lichide ionice: - un lichid ionic pe bază de amoniu – clorura de metil tri alchil amoniu (Am) și un lichid pe bază de fosfoniu – clorura de trihexil tetradecil fosfoniu (Ph), utilizând două metode de funcționalizare: ultrasonarea și co-sinteza. Toate materialele obținute au fost caracterizate prin difracție de raze X, microscopie electronică de scanare, spectroscopie IR a transformatei Fourier (FTIR), determinarea suprafeței specifice prin analiza BET (Brunauer, Emmett, Teller) și analiza termogravimetrică.

Caracterizarea structurală și morfologică a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați a confirmat obținerea acestora. În cazul Zn_4Al pe lângă faza cristalină principală de hidroxid dublu stratificat, datorită raportului mai mare de zinc are loc formarea unei faze secundare de ZnO. Imaginile SEM, spectrele FTIR și izotermele de adsorbție/desorbție de N_2 obținute prezintă comportări specifice hidroxizilor dubli stratificați și cu caracteristici în concordanță cu date publicate în literatura de specialitate pentru materiale similare. S-a constatat că hidroxizii pe bază de Mg prezintă o suprafață specifică și un volum al porilor mai mare decât hidroxizii pe bază de zinc. De asemenea dimensiunea cristalitelor în cazul acestor hidroxizi este mai mică decât dimensiunea cristalitelor hidroxizilor pe bază de zinc.

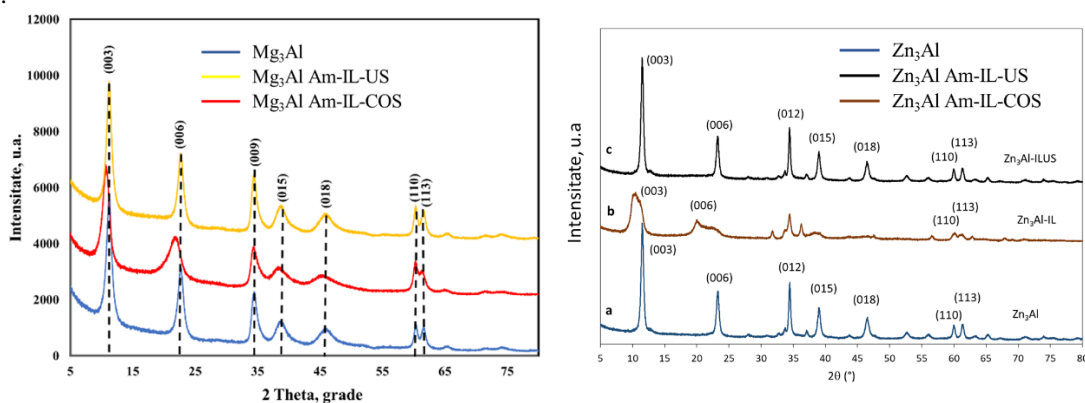


Figura 1. Difractogramele RX ale materialelor adsorbante studiate (a) – Mg_3Al , (b) – Zn_3Al

În cazul funcționalizării prin ultrasonare se observă că nu are loc o perturbare a structurii hidroxizilor dubli stratificați, atât difractogrammele de raze X și spectrele FTIR, cât și izotermele de adsorbție/desorbție de N_2 sunt asemănătoare. Din imaginile SEM se observă atașarea lichidului ionic pe suprafața hidroxizilor dubli stratificați, funcționalizarea fiind evidențiată și din spectrele EDX, când se observă apariția picurilor specifice elementelor caracteristice lichidelor ionice studiate (N și Cl, respectiv P și Cl).

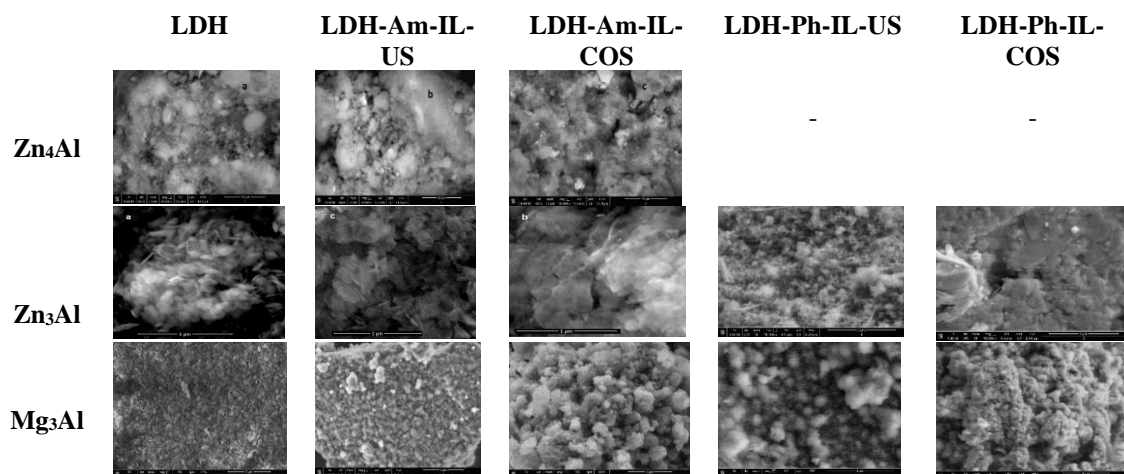


Figura 2. Imaginile SEM ale hidroxizilor dubli stratificați ca atare și funcționaliizați cu lichidele ionice studiate

Din curbele TG și DSC se observă că probele prezintă pe lângă două picuri endoterme specifice descompunerii hidroxizilor dubli stratificați și picuri exoterme caracteristice descompunerii lichidelor ionice studiate. Pierderile de masă în acest caz sunt mai mari comparativ cu pierderile de masă înregistrate pentru hidroxizii dubli stratificați nefuncționaliizați.

În cazul funcționalizării hidroxizilor dubli stratificați cu lichidele ionice studiate prin co-sinteză se constată că în toate sistemele studiate are loc o perturbare a structurii ordonate a LDH datorită intercalării moleculelor de lichid ionic între straturile acestora. Această intercalare a fost evidențiată de difractogramele de raze X, când maximele de difracție prezintă o deplasare spre unghiuri 2 theta mai mici, picurile sunt aplatizate și de intensitate mai scăzută, de asemenea se obțin distanțe interstrat mai mari ce conduc la obținerea unor dimensiuni a cristalitelor mai mici. De asemenea imaginile SEM prezintă această perturbare de rețea, particulele fiind prezente sub forma unor aglomerări și tuneluri datorită pătrunderii din loc în loc a lichidului ionic studiat sau datorită creșterii cristalelor de hidroxid dublu stratificat pe lanțurile alchilice ale lichidelor ionice.

Spectrele FTIR demonstrează intercalarea lichidelor ionice între straturile de LDH datorită diminuării sau deplasării picurilor caracteristice vibrațiilor carbonatului. Din analiza termică picurile endoterme specifice descompunerii LDH sunt acoperite de picurile exoterme datorate descompunerii lichidelor ionice. În acest caz crește pierderea de masă a probelor studiate. În urma analizei prin adsorbție/desorbție de N₂ în loc de histereze de tip H1, în cazul acestor probe se obțin histereze de tip H4. Suprafața specifică și volumul porilor scade în acest caz sugerând intercalarea moleculelor de lichid ionic între straturile hidroxizilor dubli stratificați.

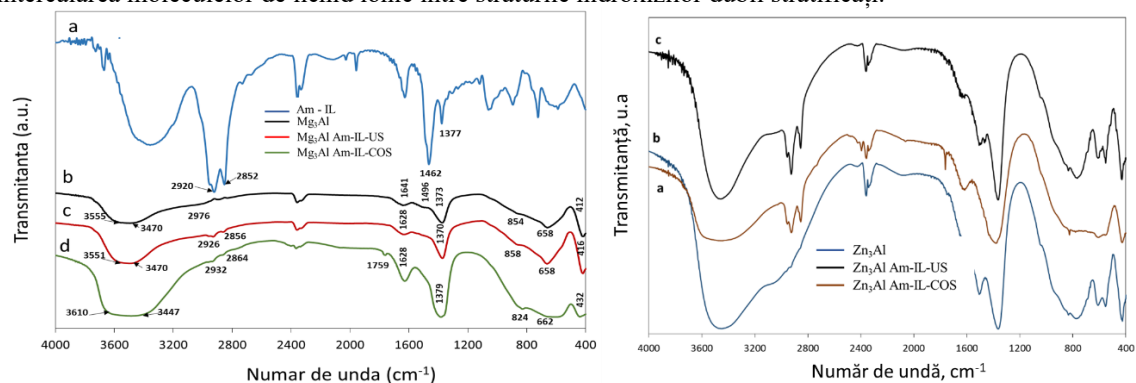


Figura 3. Spectrele FTIR ale hidroxizilor dubli stratificați sintetizați ca atare și funcționaliizați cu Am-IL

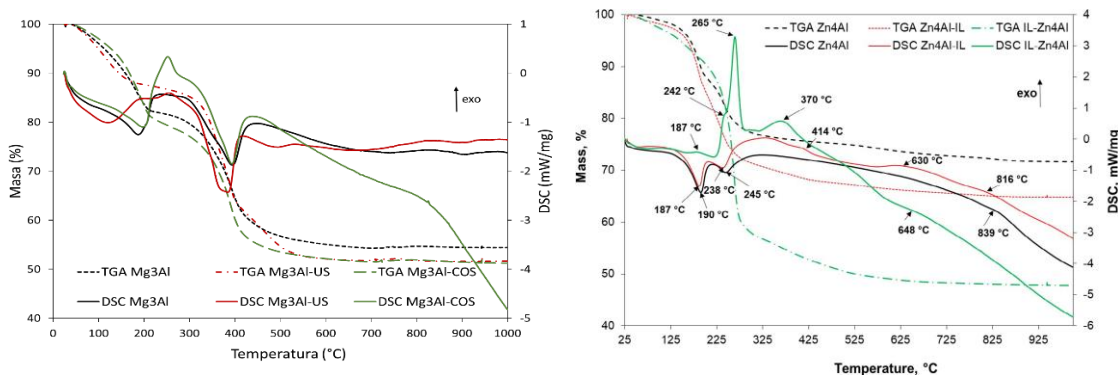


Figura 4. Curbele termoanalitice ale Mg_3Al și Zn_4Al sintetizate ca atare și funcționalizate cu Am-IL prin cele două metode

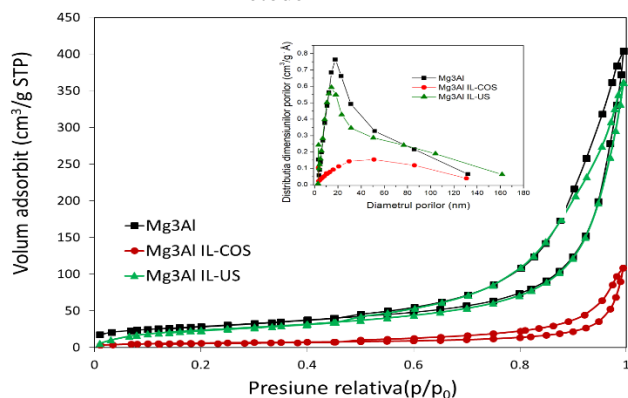


Figura 5. Izotermele de adsorbție-desorbție a N_2 . Inserare: distribuția dimensiunilor porilor

-//-

- Așa cum s-a observat utilizarea lichidelor ionice, o abordare inovatoare, permite obținerea unor materiale adsorbante cu proprietăți morfologice și structurale îmbunătățite, ceea ce duce la o creștere a eficienței și selectivității materialelor adsorbante obținute în procesul de recuperare a PGM-urilor din soluții apoase.
- Toate studiile experimentale efectuate au permis realizarea 100% a primului obiectiv și a activităților aferente acestuia ducând la realizarea indicaturului de rezultat – “Protocol pentru obținerea hidroxizilor dubli stratificați impregnați cu lichide ionice”.

-//-

- **Obiectivul 2 - Adsorbția PGM din soluții apoase pe LDH impregnate cu IL.**

Materialele sintetizate și caracterizate în cadrul activităților aferente obiectivului 1 au fost utilizate ca materiale adsorbante în procesul de recuperare a ionilor de platina și paladiu din soluții apoase. Studiile de adsorbție s-au desfășurat atât în regim dinamic cât și în regim static.

S-au stabilit condițiile optime de adsorbție a ionilor metalelor platinice din soluții apoase prin stabilirea dependenței capacității de adsorbție dezvoltate de materialele studiate funcție de o serie de parametri fizico-chimici: pH-ul masei de reacție, timpul de agitare și concentrația inițială a ionilor metalici din soluție. pH-ul optim pentru desfășurarea proceselor de adsorbție atât în cazul recuperării platinei cât și în cazul recuperării paladiului este de 3,5. S-a constatat că în toate cazurile studiate timpul de echilibru dintre adsorbant și adsorbit se atinge în 60 de minute. Capacitatea de adsorbție dezvoltată de materialele studiate crește cu creșterea concentrației la echilibru a ionilor metalici din soluții. S-au efectuat studii cinetice și de echilibru. Din studiile cinetice se observă că modelul cinetic de pseudo-ordin doi este mecanismul predominant în procesul de recuperare a ionilor metalelor platinice pe toate materialele studiate. Acest lucru sugerează că etapa determinantă de viteză poate fi o adsorbție chimică ce implică forțe de valență prin schimb de electroni dintre adsorbant și adsorbit. Se observă că prezența lichidului ionic în

structura LDH-ului duce la o dublare a capacității maxime de adsorbție dezvoltată de materialele studiate. Metoda de funcționalizare nu prezintă o influență semnificativă asupra capacității de adsorbție dezvoltate de materialul obținut în procesul de recuperare a ionilor metalelor platinice.

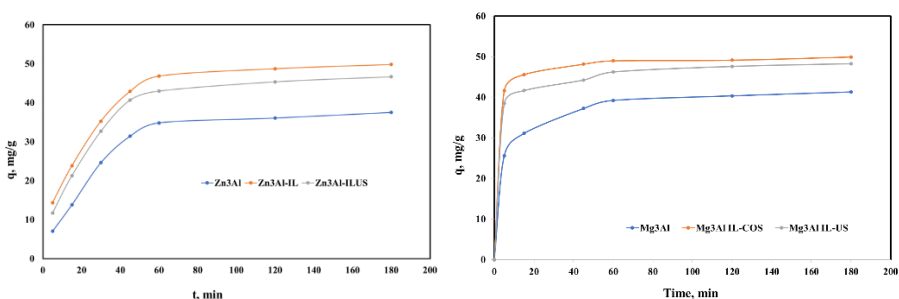


Figura 6. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a materialelor studiate în procesul de recuperare a Pd(II) din soluții apoase

Comparând izotermele de echilibru aplicate se observă că cea mai bună modelare a datelor experimentale este realizată în cazul izotermei Langmuir. Modelul Langmuir descrie efectiv datele de adsorbție a metalelor platinice pe materialele studiate, în toate cazuri obținându-se coeficienți de corelare apropiați de 1. Astfel izoterma urmărește procesul de adsorbție pe întreg intervalul de concentrații studiat. Mai mult capacitățile maxime de adsorbție obținute din reprezentările Langmuir sunt foarte apropiate de cele obținute experimental. Datorită faptului că izoterma Langmuir descrie cel mai bine datele experimentale, se poate menționa ca ionii metalici sunt uniformi distribuți pe suprafața adsorbantului studiat, datorită unei distribuții omogene a siturilor active pe suprafața acestora. În acest caz nu există o migrare a ionilor de Pd(II) pe suprafața adsorbantului, acest lucru sugerând o posibilă chemosorbție între adsorbant și adsorbit.

Tabelul 1. Parametrii izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția Pd(II) pe materialele studiate

Adsorbant	q_m, exp mg/g	Izoterma Langmuir			Izoterma Freundlich		
		K_L L/mg	q_m, calc mg/g	R^2	K_F mg/g	$1/n$	R^2
Zn ₃ Al	64,4	0,081	69,4	0,9976	6,79	0,4976	0,9051
Zn ₃ Al Am-IL-COS	100	0,569	101	0,9996	27,6	0,3102	0,9569
Zn ₃ Al Am-IL-US	92,4	0,111	98,1	0,9962	11,1	0,4969	0,8203
Mg ₃ Al	132,9	0,0399	142,9	0,9987	7,11	0,6063	0,9214
Mg ₃ Al Am-IL-COS	277,8	0,8782	277,7	0,9999	68,3	0,4135	0,8515
Mg ₃ Al Am-IL-US	219,1	0,1073	227,3	0,9994	21,2	0,5508	0,8926

Această concluzie este în concordanță cu concluziile rezultate din analiza morfologică a materialelor. Materialele studiate prezintă o afinitate mai mare pentru ionii de paladiu comparativ cu afinitatea dezvoltată față de ionii de platină. Capacitatea de adsorbție a materialelor studiate, atât pentru recuperarea ionilor de Pd cât și în cazul recuperării ionilor de Pt crește în ordinea:



Tabelul 2. Capacitățile maxime de adsorbție dezvoltate de diferite materiale în procesul de recuperare a ionilor de Pd din soluții apoase

Material adsorbant	q_m , mg/g	Bibliografie
2-Mercaptobenzothiazole functionalized Amberlite XAD-1180 resin	50.0	S. Sharma and N. Rajesh, Chem. Eng. J., 2016, 283, 999;
Silica-based adsorbent functionalized with macrocyclic ligand	83.0	F. Bai, G. Ye, G. Chen, J. Wei, J. Wang and J. Chen, Sep. Purif. Technol., 2013, 106, 38;
Aliquat-336 (ionic liquid) impregnated onto chitosan	187.61	A. S. K. Kumar, S. Sharma, R. S. Reddy, M. Barathi and N. Rajesh, Int. J. Biol. Macromol., 2015, 72, 63
Tetraoctylammonium bromide impregnated onto graphene oxide	92.67	S. Sharma and N. Rajesh, J. Environ. Chem. Eng., 2016, 4, 4287.
Zn ₃ Al	69,4	Lucrarea de față
Zn ₃ Al Am-IL-COS	101	
Zn ₃ Al Am-IL-US	98,1	
Mg ₃ Al	142.9	
Mg ₃ Al Am-IL-COS	277.8	
Mg ₃ Al Am-IL-US	227.3	

În ceea ce privește recuperarea Pt și a Pd în regim dinamic, studiile au permis stabilirea condițiilor optime de recuperare a PGM din soluții apoase prin adsorbție în regim dinamic pe hidroxizi dublu stratificați (LDH) de tip Mg₃Al, respectiv Zn₃Al impregnați cu clorură de metil trialchil amoniu (Am-IL) și clorură de trihexil tetradecil fosfoniu (Ph-IL). S-a constatat că materialele sintetizate nu pot fi utilizate ca atare în studii în regim dinamic datorită faptului că sunt foarte fine și în contact cu soluția apoasă se aglomerează în coloană, se cimentează ducând la înfundarea acesteia și nu mai permit trecerea soluției apoase prin ele. Astfel în cadrul acestei activități s-a achiziționat o presă manuală de pastilare. Cu toate că materialele au fost pastilate și acestea în contact cu soluția apoasă se degradează în timp ducând treptat la înfundarea coloanei. Hidroxizii dubli stratificați pe bază de zinc prezintă o stabilitate mai mare decât cei pe bază de magneziu. De asemenea hidroxizii funcționalizați cu Ph-IL prezintă o stabilitate mai mare comparativ cu materialele funcționalizate cu Am-IL. Astfel cea mai bună stabilitate a prezentat-o proba Zn₃Al Ph-IL-COS. Eficiența procesului de recuperare a ionilor de Pt din soluții apoase prin adsorbție în regim dinamic pe Zn₃Al Ph-IL-COS crește cu creșterea grosimii pastilelor de material adsorbant, cu creșterea înălțimii patului adsorbant din coloană, cu scăderea debitului soluției apoase, și cu scăderea concentrației inițiale a Pt din soluție. Datorită înfundării în timp a coloanelor materialele studiate nu au fost utilizate la capacitatea lor maximă. În unele cazuri înfundarea a avut loc înaintea străpunerii.

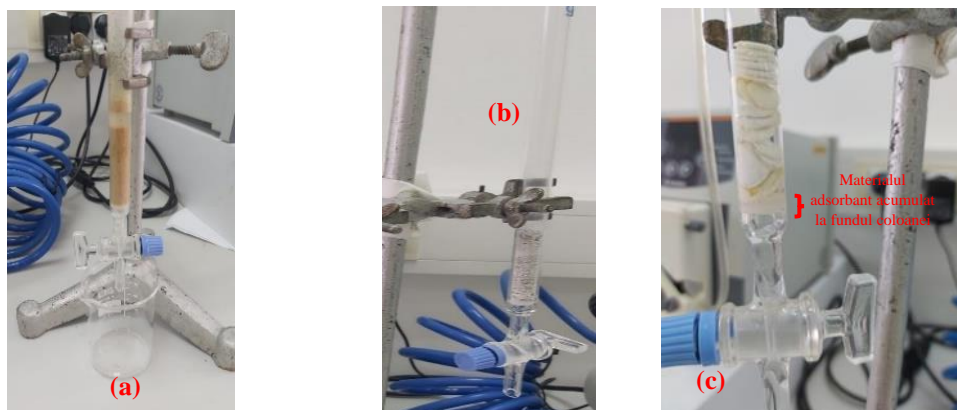


Figura 7. Coloana de adsorbție umplută cu Mg₃Al Am-IL-COS ca atare (a) și în amestec 1:2 cu nisip (b) sub formă pastilată (c)

Tabelul 3. Parametrii coloanei cu pat-fix pentru adsorbția Pt pe Zn₃Al Ph-IL-COS, la diferite condiții de lucru

C ₀ Pt, mg/L	Diametrul particulei, mm	Grosimea particulei, mm	Debit, mL/min	Înălțimea patului adsorbant, cm	Timpul de străpungere t _b , min	V _b , mL	η pentru V _b %	Timpul de epuizare, min	Volumul tratat, mL
50	6	1	5	4	-//-	-//-	80,8	-//-	-//-
50	6	2,5	5	4	50	250	86,7	-//-	-//-
50	6	4	5	4	50	250	93,5	-//-	-//-
50	6	4	3	4	91,7	275	96,8	-//-	-//-
50	6	4	1,5	4	246,7	370	97,4	-//-	-//-
50	6	4	1,5	2	160	240	94,3	-//-	-//-
50	6	4	1,5	6	316,7	475	95,71	-//-	-//-
100	6	4	1,5	6	140	210	98,97	406,7	615
200	6	4	1,5	6	273,3	410	97,5	540	810

-//- nu s-a putut determina, coloana s-a înfundat înainte de epuizare

S-a studiat influența tăriei ionice și a ionilor competitivi asupra procesului de recuperare a PGM-urilor pe materialele adsorbante studiate. Creșterea tăriei ionice conduce la scăderea capacității de adsorbție a materialelor dezvoltată în procesul de recuperare a PGM din soluții apoase. Datorită grupărilor funcționale din structura materialului adsorbant utilizat, conferite de lichidul ionic din structură, acesta poate transporta încărcături electronice. Datorită compresiei electrice a dublului strat, creșterea tăriei ionice a soluției a promovat agregarea materialului adsorbant în soluție. Ca urmare, situsurile active de sorbție de pe materialul adsorbant nu au fost complet disponibile pentru sorbția PGM din cauza efectului de cernere moleculară, ceea ce a condus la scăderea capacității de sorbție. În plus, Tăria ionică a împiedicat adsorbția PGM pe materialele studiate, datorită faptului că au fost afectate atracțiile electrostatice puternice dintre adsorbant și adsorbit. Prin introducerea contraionilor în sistem, aceștia pot concura pentru grupurile funcționale din structura, blocând locurile de sorbție, reducând atracția electrostatică dintre adsorbant și adsorbit.

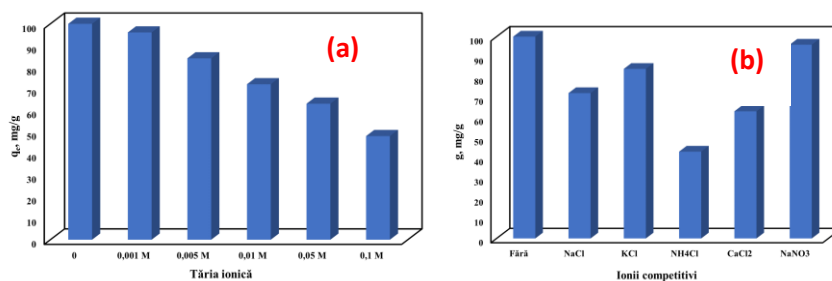


Figura 8. Efectul tăriei ionice (a) și a ionilor competitivi (b) asupra capacității de adsorbție dezvoltată de Mg₃Al Am-IL-COS în procesul de recuperare a Pd din soluții apoase

-//-

- Materialele sintetizate și caracterizate au fost utilizate în procesul de recuperare a ionilor de Pd (II) și Pt din soluții apoase. Capacitatea de adsorbție crește odată cu creșterea timpului de contact, cu creșterea temperaturii și cu creșterea concentrației la echilibru a PGM. Prezența lichidelor ionice îmbunătățește semnificativ eficiența LDH în procesul de recuperare a PGM din soluții apoase.
- Cinetica de adsorbție a fost mai bine descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi în comparație cu modelul cinetic de pseudo-ordin unu.
- Datele experimentale au arătat o bună fitare cu izoterma Langmuir.
- Materialele funcționalitate prin co-sinteză, datorită stabilității mai ridicate și datorită intercalării lichidelor ionice între straturile LDH dezvoltă o capacitate de adsorbție mai ridicată decât materialele funcționalizate prin ultrasonare. Capacitatea de adsorbție a materialelor studiate crește în ordinea:

Mg₃AL << Mg₃Al-Am-IL-US < Mg₃Al-Am-IL-COS.





- Prin corelarea rezultatelor obținute în procesul de caracterizare a materialelor adsorbante cu rezultatele obținute în urma studiilor cinetice, termodinamice și de echilibru, putem concluziona că în cazul LDH brute, recuperarea PGM are loc printr-un mecanism de fiziosorbție, acesta fiind adsorbit în porii materialului. În schimb în cazul probelor funcționalizate cu IL studiate, recuperarea PGM se datorează unui proces de chemosorbție, ceea ce indică faptul că gruparea funcțională a lichidului ionic conferă o influență benefică materialului adsorbant.
- Prin compararea capacităților de adsorbție dezvoltate de materialele studiate în procesul de recuperare a Pt și Pd cu alte materiale testate și prezentate în literatura de specialitate s-a constatat că studiile efectuate au permis dezvoltarea unor noi materiale cu performanță ridicată în procesul de recuperare a PGM din soluții apoase.
- În studiile în regim continuu LDH pe bază de zinc și funcționalizate prin co-sinteză cu Ph-IL au prezentat cea mai bună stabilitate.
- Gradul de recuperare a PGM crește cu creșterea grosimii pastilelor, cu creșterea înălțimii patului adsorbant, cu scăderea debitului de alimentare și cu creșterea concentrației inițiale a PGM, datorită utilizării patului adsorbant la capacitate maximă.
- Creșterea tăriei ionice conduce la scăderea capacității de adsorbție a PGM pe materialele studiate. În sistemele reale, ceilalți ioni prezenți în matricea soluției apoase pot concura cu PGM pentru locurile de adsorbție.
- **Toate studiile experimentale efectuate au permis realizarea 100% a celui de-al doilea obiectiv și a activităților aferente acestuia ducând la realizarea indicaturului de rezultat – “Metodă de recuperare a PGM din soluții apoase prin adsorbție pe LDH funcționalizate cu IL”.**

-//-

- **Obiectivul 3 - Valorificarea adsorbanților epuizați ca materiale fotocatalitice pentru eliminarea compușilor emergenți din apă.**

S-a demonstrat că materialele sintetizate, hidroxizii dubli stratificați funcționalizați cu lichide ionice și epuizate după recuperarea PGM-urilor din soluție apoasă prin adsorbție pot fi valorificate cu succes ca materialele fotocatalitice în procesul de degradare a compușilor indezirabili din ape.

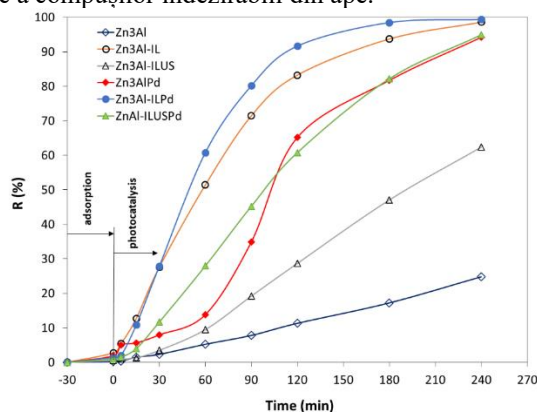


Figura 9. Eficiența de îndepărtare a MB în timpul experimentelor fotocatalitice

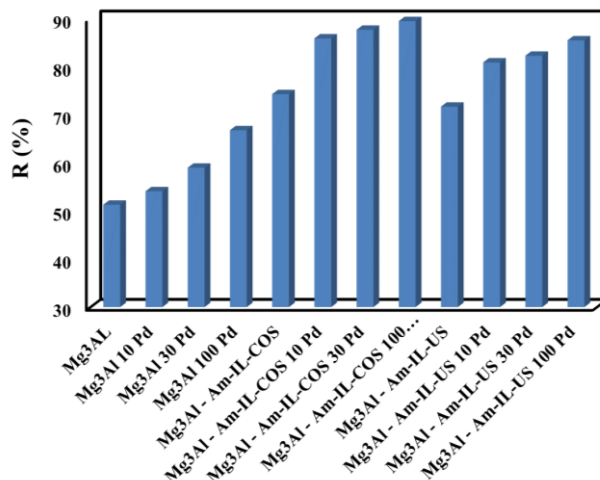


Figura 10. Influența naturii materialului fotocatalitic asupra eficienței dezvoltate în procesul de îndepărtare a DCF din soluții apoase

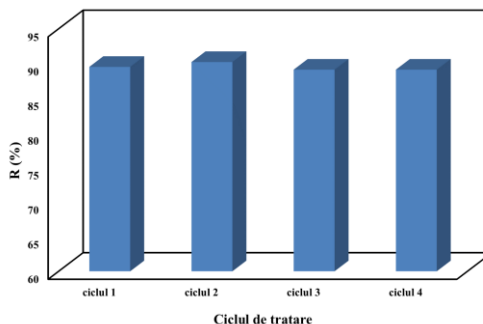


Figura 11. Eficiența dezvoltată de Mg₃Al - Am-IL-COS 100 Pd în mai multe cicluri de tratare fotocatalitică a apelor cu conținut de 250 mg/L DCF

Utilizarea adsorbantului uzat rezultat după îndepărtarea PGM-urilor prin adsorbție pe LDH impregnate cu IL reprezintă un sistem care asociază atât avantajele catalizei omogene, cât și ale catalizei eterogene, combinând proprietățile catalitice ale tuturor componentelor implicate: LDH, IL și PGM și minimizând toate dezavantajele utilizărilor lor individuale în procesele fotocatalitice. PGM-urile adsorbite pe LDH-urile impregnate cu IL reprezintă componentele active, lichidul ionic imobilizat pe LDH-uri se comportă ca o fază omogenă cu proprietăți îmbunătățite de transfer de masă și activitate mai mare, în timp ce imobilizarea pe LDH-uri permite o separare ușoară a produsului, potențiala reciclare a fotocatalizatorului și dezvoltarea pentru procese continue. Acest concept permite minimizarea cantității de IL și PGM-uri utilizate și rezistența la transferul de masă, optimizarea schimburilor de suprafață și recuperarea catalitică. Materialele fotocatalitice studiate au fost utilizate pentru 4 cicluri de tratare a apelor cu conținut de compuși indezirabili. Se constată că eficiența dezvoltată se menține aproximativ constantă pentru toate cele 4 cicluri de tratare utilizate.

-//-

- Adsorbantii epuizați rezultați în urma procesului de recuperare a PGM din soluții apoase pot fi valorificați cu succes ca materiale fotocatalitice în procesul de tratare a apelor cu conținut de compuși emergenți
- S-a observat că atât prezența lichidului ionic în structura hidroxidului dublu stratificat și, în special, prezența PGM pe suprafața catalizatorilor conduc la o degradare mai rapidă a compușilor indezirabili
- Eficiența materialelor fotocatalitice crește cu creșterea cantității de PGM din structura acestora. Probele funcționalizate cu lichid ionic prezintă o eficiență mai ridicată decât probele nefuncționalizate, iar cele

funcționalizate prin co-sinteză o eficiență mai ridicată (probabil datorită stabilității mai ridicate a acestora) decât cele funcționalizate prin ultrasonare.

- **Toate studiile experimentale efectuate au permis îndeplinirea 100% a celui de-al treilea obiectiv și a activităților aferente acestuia ducând la realizarea indicatului de rezultat – “ Protocol pentru tratarea apelor cu conținut de compuși emergenți prin valorificarea materialelor adsorbante epuizate sub formă de fotocatalizatori”.**
- **Proiectul este în conformitate cu viziunea Uniunii Europene pentru dezvoltare durabilă, deoarece se propune o soluție verde pentru îndepărtarea unor contaminanți din soluțiile apoase, iar adsorbantul uzat rezultat este aplicat în continuare ca fotocatalizator în procesul de degradare a compușilor nedorți din apele uzate, astfel implicând atât beneficii economice cât și de protecția mediului.**

-//-

În ceea ce privește diseminarea rezultatelor proiectului aceasta s-a realizat de către toți membrii proiectului prin participarea și prezentarea rezultatelor în cadrul unor evenimente științifice în domeniul temei proiectului (rezultate vizibile și pe pagina web a proiectului RE-ADPHOTOCAT http://www.upt.ro/Informatii_UPT_1874_ro.html).

Rezultatele obținute și prezentate, corespunzătoare activităților propuse în cadrul proiectului RE-ADPHOTOCAT în perioada martie 2021 - februarie 2023 sunt parte integrantă a următorilor indicatori:

- 6 lucrări elaborate și trimise spre publicare la reviste indexate de Web of Knowledge (3 publicate, 3 trimise spre publicare/în evaluare);
- 1 capitol de carte acceptat (Editura InTech Open);
- 1 cerere națională de brevet de invenție;
- 7 participări la manifestări științifice internaționale și naționale (6 prezentări orale și 1 poster);
- 2 lucrări licență/ 1 lucrare disertație;
- 1 referat de doctorat.

• **Lucrări științifice ISI publicate/trimise spre publicare:**

1. S.N. Țolea, L. Cocheci, L. Lupa, R. Vodă, R. Pode, Development of new efficient adsorbent by functionalization of Mg₃Al-LDH with methyl trialkyl ammonium chloride ionic liquid, *Molecules*, *Molecules* 26 (23), 7384, 2021, <https://doi.org/10.3390/molecules26237384>;
2. L Cocheci, L Lupa, NS Tolea, R Lazău, R Pode, IL-Functionalized Mg₃Al-LDH as New Efficient Adsorbent for Pd Recovery from Aqueous Solutions, *International Journal of Molecular Sciences* 23 (16), 9107, 2022, <https://doi.org/10.3390/ijms23169107>;
3. L. Lupa, L. Cocheci, A.M. Dobos, M.D. Onofrei, P. Negrea, A. Filimon, Metal ions removal from contaminated water using membranes functionalized with ionic liquids, *Water* 14 (24), 4105, 2022, <https://doi.org/10.3390/w14244105>;
4. L. Lupa, N.S. Țolea, R. Lazau, L. Cocheci, Batch and Fixed-Bed Column Studies for Platinum Recovery for reuse as photocatalyst, *International Journal of Molecular Sciences* – 1968837 (under evaluation)
5. N.S. Tolea, L. Lupa, L. Cocheci, Photocatalytic Degradation of Diclofenac by ionic liquid functionalized Mg₃Al-LDH loaded with Pd, *Catalysts* - 12061638 (under evaluation)
6. L. Lupa, N.S. Țolea, R. Lazau, L. Cocheci, Synthesis, characterization, and efficient applications of ionic liquids-functionalized layered double hydroxides in the adsorption process of precious metals from aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, SEPPUR-D-23-00012 (under evaluation)

• **Capitol de carte:**

1. Heavy metals removal from water and wastewaters, L. Lupa, L. Cocheci, in: Heavy Metals - Recent Advances" edited by Prof. Basim Almayyahi, InTechOpen Publisher (acceptat 26.01.2023).

- **Manifestări științifice naționale/internationale:**

1. I.C. Bălescu, R. Prehari, N.S. Țolea, L. Lupa, L. Cocheci, Utilizarea adsorbanților epuizați, rezultați în urma tratării prin adsorbție a apelor cu conținut de Pd, ca fotocatalizatori, APA - ESENȚA VIETȚII (AquaSensTim) Simpozion on-line, 22 martie 2021, Timișoara, Locul I (**comunicare orală**);
2. S.N. Țolea, I.C. Bălescu, L. Lupa, L. Cocheci, R. Pode, IL functionalized Mg₃A-LDH as new efficient adsorbent materials for the recovery of Pd ions from aqueous solutions, 11th International Conference on Environmental Engineering and Management, 8-10.09.2021, Muttentz, Elveția (**comunicare orală**);
3. L. Lupa, L. Cocheci, R. Lazau, A. Filimon, P. Negrea, Applying of modified materials with ionic liquids in advanced water treatment technologies, International Meet & Expo on Materials Science and Nanomaterials (MATERIALSMEET2021), 11.10.2021, Valencia, Spania (on-line - **comunicare orală**);
4. N.S. Țolea, L. Lupa, R. Lazau, L. Cocheci, Palladium recovery by adsorption onto ionic liquid-impregnated layered double hydroxides, 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems (ISAEP 2021), 22-23.11.2021, Szeged, Ungaria (on-line - **comunicare orală**);
5. N.S. Țolea, L. Lupa, L. Cocheci, New photocatalyst obtained through Pd adsorption onto ionic liquid functionalized layered double hydroxide. 12th International Conference on Materials Science & Engineering - BraMat, Brașov, România, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, March 9-12, 2022, (on-line - **comunicare orală**);
6. N.S. Țolea, L. Cocheci, L. Lupa, R. Lazau, R. Pode, Recovery of palladium ions from aqueous solutions on efficient adsorbents materials Mg₃Al LDH functionalized with methyl trialkyl ammonium chloride. New Trends And Strategies In The Chemistry Of Advanced Materials With Relevance In Biological Systems, Technique And Environmental Protection, Timișoara, România October 20-21, 2022 (**prezentare poster**).
7. N.S. Țolea, L. Lupa, R. Lazau, L. Cocheci, IL-functionalized layered double hydroxide: synthesis, characterisation and application as adsorbent materials for palladium recover. 28th International Symposium on Analytical and Environmental Problems - ISAEP, Szeged, Hungary, University of Szeged, November 14-15, 2022, (on-line - **comunicare orală**).

- **Cerere brevet:**

1. Procedeu de recuperare și revalorificare a platinei din soluții apoase reziduale
L. Lupa, L. Cocheci, N.S. Țolea, R. Lazău
Cerere de brevet de invenție, OSIM: A/00056 din 08.02.2023.

- **Alte rezultate:**

1. **Lucrare de licență (2021):** Utilizarea hidroxidului dublu stratificat Mg₃Al-LDH functionalizat cu lichid ionic la reținerea Pd din apa
Autor: Roxana Prehari
Coordonator: Lavinia Lupa
2. **Lucrare de disertație (2021):** Recuperarea ionilor de Pd din soluții apoase prin adsorbție pe Zn₃Al-LDH funcționalizat cu lichid ionic
Autor: Ionuț Robert Cristian Bălescu
Coordonator: Lavinia Lupa
3. **Lucrare de licență (2022):** Hidroxizi dubli stratificați de tip Mg₃Al, respectiv Zn₃Al – sinteză, funcționalizare și aplicare ca materiale adsorbante
Autor: Cosmina Pervu
Coordonator: Lavinia Lupa

4. **Referat de doctorat (2022):** “Mg₃Al-LDH funcționalizat cu IL ca noi materiale adsorbante eficiente pentru recuperarea ionilor de Pd din soluții apoase” - Referat științific nr. 2
 Autor: Nick Samuel Țolea

În tabelul 8 sunt prezentate livrabilele și indicatori planificați precum și cei realizați. Se observă că membrii echipei au îndeplinit toți indicatorii propuși, ba chiar au depășit numărul livrabilelor pe alocuri.

Tabelul 8. Prezentarea livrabilelor/indicatorilor obținuți:

Nr. crt.	Livrabile/indicatori planificați	Nr.	Livrabile/indicatori realizați	Nr./realizat
1.	Protocol pentru obținerea materialelor adsorbante prin impregnarea lichidelor ionice (LI) pe hidroxizi dubli stratificați (LDH)		Protocol pentru obținerea materialelor adsorbante prin impregnarea lichidelor ionice (LI) pe hidroxizi dubli stratificați (LDH)	realizat
2.	Determinarea performanțelor adsorbitive ale materialelor sintetizate în procesul de îndepărtare a metalelor platinice din soluții apoase		Determinarea performanțelor adsorbitive ale materialelor sintetizate în procesul de îndepărtare a metalelor platinice din soluții apoase	realizat
3.	Stabilirea condițiilor optime de recuperare a PGMs în sistem continuu.		Stabilirea condițiilor optime de recuperare a PGMs în sistem continuu.	realizat
4.	Obținerea și caracterizarea materialelor fotocatalitice prin recuperarea adsorbanților epuizați rezultați în procesul de îndepărtare a PGMs din soluții apoase		Obținerea și caracterizarea materialelor fotocatalitice prin recuperarea adsorbanților epuizați rezultați în procesul de îndepărtare a PGMs din soluții apoase	realizat
5.	Realizarea unui protocol de tratare a apelor cu conținut de compuși indezirabili prin valorificarea adsorbanților epuizați ca materiale fotocatalitice		Realizarea unui protocol de tratare a apelor cu conținut de compuși indezirabili prin valorificarea adsorbanților epuizați ca materiale fotocatalitice	realizat
6.	Elaborarea și susținerea unui referat de doctorat	1	Elaborarea și susținerea unui referat de doctorat	1
7.	Elaborarea și susținerea unei dizertații	1	Elaborarea și susținerea unei dizertații	1
8.	Elaborarea și susținerea unei lucrări de licență	0	Elaborarea și susținerea unei lucrări de licență	2
9.	Lucrări științifice ISI	3	Lucrări științifice ISI	6
10.	Participări conferințe naționale/internaționale	3	Participări conferințe naționale/internaționale	7
11.	Capitol de carte	1	Capitol de carte	1
12.	Cerere de brevet	1	Cerere de brevet	1
13.	Raport științific și tehnic*	3	Raport științific și tehnic*	3

* La finalul fiecărei etape s-a realizat un *Raport științific și tehnic* care a cuprins rezumatul etapei, descoperirea științifică și tehnică detaliată pe fiecărei obiectiv/activități prezăcute în etapa respectivă, precum și livrabilele/indicatorii obținuți.