

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR PULBERI FERUGINOASE DESTINATE DEPOLUĂRII APELOR CU CONȚINUT DE ARSEN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME FERRUGINOUS POWDERS DESIGNED FOR THE DEPOLLUATION OF WATERS WITH ARSENIC CONTENT

RADU LAZĂU*, LAVINIA LUPA, IOAN LAZĂU, PETRU NEGREA, CORNELIA PĂCURARIU

¹Universitatea "Politehnica" Timișoara, Piața Victoriei nr.2, Timișoara 300006

Au fost obținute și caracterizate pulberi feruginoase în vederea tratării apelor cu conținut de arsen. Pulberile au fost sintetizate prin metoda combustiei, respectiv prin descompunerea unor săruri de fier, apoi analizate din punct de vedere al compoziției fazale, comportării în timpul tratamentului termic, suprafeței specifice și proprietăților adsorbante față de As^{3+} . S-a urmărit efectul adăosului de SiO_2 , respectiv Al_2O_3 asupra capacității de adsorbție a materialelor obținute. Comportarea acestora oferă perspective promițătoare în ceea ce privește utilizarea în scopul depoluării apelor de adâncime cu un fond natural ridicat de arsen.

There have been obtained and characterized ferruginous powders designed for the depollution of water containing arsenic. The powders have been obtained via combustion synthesis and iron salts decomposition, than analyzed in terms of phase composition, thermal analysis, surface area and adsorbent properties relative to As^{3+} . The effect of SiO_2 and Al_2O_3 additions upon the adsorption capacity of the obtained materials has been pursued. It has been concluded that these materials may be successfully used in the depollution of underground waters with a high arsenic content.

Keywords: chemical preparation, X-ray methods, surfaces, As^{3+} adsorption, water depollution

1. Introducere

Pericolul asociat cu expunerea pe termen lung la acțiunea arsenului este binecunoscut, cele mai uzuale probleme de sănătate care apar la populație în aceste condiții fiind afecțiuni ale pielii dar și ale organelor interne (cancer al vezicii, rinichilor și plămânilor), cardiovasculare, respiratorii, diabet, etc. Sursele subterane de apă potabilă sunt considerate ca fiind una dintre cele mai importante cauze responsabile de problemele de sănătate cronice legate de intoxicația populației cu arsen, la nivel mondial [1 – 5]. Formele sub care se găsește arsenul în sursele de apă potabilă sunt $As(V)$ și mai frecvent $As(III)$, acesta din urmă fiind și mai toxic [6 – 8].

Îndepărtarea arsenului din apă reprezintă o preocupare importantă și urgentă, în acest sens dezvoltându-se în prezent o serie de tehnici.

Acestea includ procese de coagulare-precipitare, separare prin membrane, schimb ionic și adsorbție. Tehnicile bazate pe coagulare sunt însă în general costisitoare și au o eficiență destul de redusă dacă nu se face în prealabil oxidarea $As(III)$ la $As(V)$. De asemenea, osmoza inversă și electro-dializa sunt mai eficiente în îndepărtarea $As(V)$ decât a $As(III)$ [9, 10]. Pe lângă dezavantajul costurilor ridicate aceste abordări

1. Introduction

The danger associated with long-time exposure to arsenic is well known. Most usual health problems due to arsenic poisoning are skin diseases, diabetes, respiratory and heart conditions, but internal organs are also affected (bladder, kidney and lung cancer). Underground drinking water resources are being considered as one of the most important causes responsible of the chronic health conditions related to arsenic poisoning worldwide [1-5]. Arsenic may be found in these sources as $As(V)$ and more frequently as $As(III)$ – the latter being even more toxic [6-8].

Arsenic removal from water represents important and urgent current concerns, which lead to the development of a series of techniques. These include coagulation-precipitation processes, membrane separation, ion exchange and adsorption. The procedures based on coagulation are yet costly and have a reduced efficiency if $As(III)$ is not previously oxidized to $As(V)$. Reversed osmosis and electro dialysis are more efficient for removing $As(V)$ than $As(III)$ [9,10]. Alongside the high cost involved, these approaches do not fit to low capacity water treatment units. Thus, the most frequently used method due to ease of operation and reduced costs is adsorption by a large number

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: 0256-404167, e-mail: radulazau@gmail.com

pentru îndepărtarea arsenului nu se pretează la sistemele de tratare a apelor cu capacități mici. Astfel metoda cea mai des utilizată, datorită ușurinței de operare și a costurilor reduse, este adsorbția cu multitudinea de adsorbanti folosiți și studiați ca de exemplu oxizi/hidroxizi ai metalelor, zeoliți sintetici, cărbune activ [2-14]. Totuși speciile de arsen prezente în apă limitează performanțele acestor adsorbanti, majoritatea fiind mult mai potrivite pentru îndepărtarea As(V) decât a As(III) [12,13]. Astfel se fac eforturi pentru dezvoltarea unui adsorbant corespunzător pentru îndepărtarea As(III) din apele de adâncime. Comportarea oxizilor/hidroxizilor de fier în această privință este intens studiată datorită existenței lor abundente în sistemul acvatic natural și capacității ridicate de adsorbție a arsenului [11]. De asemenea, s-a confirmat că în natură prezența compușilor cu fier în anumite medii limitează conținutul natural de arsen al acestora [14]. Mecanismele de îndepărtare a arsenului de către compușii cu fier presupun adsorbția acestuia la suprafața adsorbantului, includerea și legarea arsenului în interiorul flocculelor de hidroxid cu formare de arsenat feric FeAsO_4 , în baza unor reacții de oxido-reducere [12]. Prezenta lucrare are ca scop obținerea și caracterizarea unor pulberi feruginoase eficiente din punct de vedere al tratării apelor în acest mod.

2. Determinări experimentale

Pentru obținerea pulberilor feruginoase cu suprafețe specifice variabile și cât mai ridicate, astfel încât să prezinte bune proprietăți adsorbante, s-au făcut cercetări în următoarele două direcții:

a) sinteza Fe_2O_3 și a unor pulberi compozite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, respectiv $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ și $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ prin metoda combustiei;

b) sinteza Fe_2O_3 și a unor pulberi compozite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ prin descompunerea unor săruri de Fe^{3+} sau Fe^{2+} .

a) *Metoda combustiei* se bazează pe reacția redox care are loc între azotatul de fier, respectiv azotatul de aluminiu (agenți oxidanți) și uree (agent reducător) [15-18]. Alegerea ureei ca și combustibil s-a făcut pe baza unor rezultate anterioare [19-21], care au dovedit că dintre combustibilii uzuali (uree, glicină, β -alanină) urea prezintă cea mai bună compatibilitate față de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, în sensul unei reacții puternic exoterme, cu formare de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

S-au folosit reactivi de puritate analitică (Merck, Germany) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și uree, respectiv SiO_2 sub formă de Ultrasil VN3 (Degussa).

După dozare, azotatul de fier, respectiv de aluminiu și ureea s-au dizolvat într-un volum minim de apă, într-o capsulă de porțelan. În cazul probelor cu conținut de SiO_2 , acesta a fost adăugat la soluția de azotați și uree rezultând o suspensie.

Capsulele cu amestecurile de materii prime

of adsorbents as for example metal oxides/hydroxides, synthetic zeolites, activated charcoal [2-14]. Still, the arsenic species present in the water limit the performance of these adsorbents, most of them being more suitable for the removal of As(V) than As(III). Efforts are being made for the development of an adequate adsorbent for the removal of As(III) from underground water. The behavior of iron oxides/hydroxides in this respect is intensely studied due to their abundant existence in the natural aquatic system and high arsenic adsorption capacity [11]. Researches also confirmed that the presence of iron compounds in nature in certain environments limits their natural arsenic content [14]. Arsenic removal mechanisms by iron compounds involve adsorption on the adsorbent surface, inclusion and binding of arsenic inside the hydroxide floccules with the formation of ferric arsenate FeAsO_4 , on account of oxidoreduction reactions [12]. The purpose of the present paper was to obtain and characterize some ferruginous powders efficient for water treatment by arsenic removal via adsorption.

2. Experimental

In order to obtain ferruginous powders with surface area as high as possible, and good adsorption capacity investigations have been focused to the following directions:

a) combustion synthesis of Fe_2O_3 , respectively $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;

b) Fe_2O_3 and composite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powders synthesis by thermal decomposition of Fe^{3+} or Fe^{2+} powders.

a) *Combustion synthesis* is based on the redox reaction between iron nitrate, respectively aluminum nitrate (oxidizing agents) and urea (reducing agent) [15-18]. Urea has been chosen to be used as a fuel based on our previous results, which proved that among the most usual fuels used in this method (urea glycine, β -alanine) urea shows the best compatibility towards $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The reaction is highly exothermic and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectively $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ form. Analytical grade $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and urea have been used (Merck, Germany) as well as SiO_2 as Ultrasil VN3 (Degussa).

After dosing, the nitrates and urea have been dissolved in a minimum amount of water, in porcelain capsules. In the case of the samples with SiO_2 content, this has been added to the nitrate and urea solution forming a suspension.

The raw materials mixtures have been then subjected to water evaporation and ignition of the self-propagated combustion synthesis, in a preheated electric oven, at 300°C . The ignition moment is easily recognized by the burning with

au fost introduse pe rând într-un cuptor electric preîncălzit la 300°C, pentru evaporarea rapidă a apei și inițierea reacției de combustie autopropagată. Momentul inițierii reacției se recunoaște după aprinderea amestecului, arderea cu flacără și incandescență.

Analiza fazală a probelor rezultate în urma combustiei s-a realizat prin difracție RX utilizând un aparat DRON 3, radiația $\text{Cu}_{K\alpha}$. Pentru unele probe, comportarea în timpul încălzirii a fost urmărită prin analiză termogravimetrică, utilizând un aparat NETZCH STA 449C, viteză de încălzire 5°C/min, în atmosferă de aer static, în creuzete de alumina.

b) *Metoda bazată pe descompunerea unor săruri de fier* a urmărit sinteza unor pulberi pe bază de Fe_2O_3 singur sau în amestec cu SiO_2 . Ca săruri de fier s-au utilizat: oxalat de fier – $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, alaun feriamoniacal – $\text{Fe}^{3+}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sare Mohr – $\text{Fe}^{2+}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de puritate analitică (Reactivul București). SiO_2 s-a introdus sub formă de Ultrasil VN3 (Degussa).

În cazul probelor cu conținut de SiO_2 , acesta s-a amestecat umed cu sarea de fier într-o capsulă de porțelan, după care a fost uscat în etuvă la 110°C și apoi mojarat.

Sărurile de fier, respectiv amestecurile cu Ultrasil au fost încărcate în creuzete de porțelan și apoi calcinate în cuptor electric la temperaturile minim necesare pentru descompunerea acestora, cu formare de Fe_2O_3 . Aceste temperaturi au fost stabilite pe baza analizelor termice prealabile după cum urmează: pentru oxalatul de fier - 550°C, iar pentru alaunul feriamoniacal și sarea Mohr - 800°C. După calcinare, probele au fost supuse analizei fazale prin difracție RX.

Suprafața specifică BET a pulberilor obținute prin ambele metode a fost determinată prin adsorbție-desorbție de azot, utilizând un instrument MICROMERITICS ASAP 2020.

Toate pulberile obținute au fost testate pentru reținerea As^{3+} din ape. Pentru compararea proprietăților adsorbante ale pulberilor față de As^{3+} s-a utilizat o soluție sintetică preparată în laborator, având o concentrație inițială de 100 $\mu\text{g As}^{3+}/\text{L}$. O cantitate de 0,1 g pulbere a fost adăugată la 100 mL soluție cu conținut de As^{3+} , apoi agitată mecanic timp de 90 minute, separată prin centrifugare, după care s-a determinat concentrația de As^{3+} rezidual din soluție prin spectrometrie de absorbție atomică, utilizând un instrument Varian SpectrAA 110 cu sistem hidrură VGA 77.

3. Rezultate și discuții

Compoziția probelor obținute prin metoda combustiei, caracteristicile urmărite ale acestora și durata reacțiilor de combustie în fiecare caz sunt prezentate în tabelul 1.

Dozarea cantității de uree s-a făcut admitând că reacția acesteia cu cei doi azotați de fier,

flames and incandescence.

The phase analysis of the samples resulted from the combustion reaction has been investigated by XRD using a DRON 3 instrument, $\text{Cu}_{K\alpha}$ radiation. For some of the samples, the thermal behavior during heating has been pursued by thermal analysis, using a NETZCH STA 449C instrument, 5°C/min heating rate, alumina crucibles, in static air.

b) *Thermal decomposition of some iron salts* aimed the synthesis of Fe_2O_3 powders, alone or mixed with SiO_2 . There have been used analytical grade iron salts (Reactivul București): iron acetate - $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ammonium ferric alum - $\text{Fe}^{3+}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Mohr salt - $\text{Fe}^{2+}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. SiO_2 has been introduced as Ultrasil VN3 (Degussa).

In the case of samples with SiO_2 content, this has been wet homogenized with the iron salt in a porcelain dish, dried at 110°C and the resulted mixture has been grinded in a mortar.

The iron salts and the mixtures with Ultrasil have been loaded in porcelain crucibles and annealed in an electric kiln at the minimum temperatures necessary for their decomposition with the formation of Fe_2O_3 . These temperatures have been established based on the previous thermal analysis, as follows: for iron acetate - 550°C and for ammonium ferric alum and Mohr salt - 800°C. After annealing, the samples have been subjected to XRD phase analysis.

The BET surface area of the samples obtained by both methods has been established by nitrogen adsorption-desorption using a MICROMERITICS ASAP 2020 INSTRUMENT.

All the obtained powders have been tested for As^{3+} adsorption from water. In order to compare the adsorption capacity of the samples, a synthetic solution prepared in the laboratory has been used, having an initial concentration of 100 $\mu\text{g As}^{3+}/\text{L}$. 0.1 g of powder were added to 100mL of As^{3+} containing solution.

The mixture was mechanically stirred for 90 minutes and then subjected to centrifugal separation. The residual As^{3+} concentration in the remaining solution was established by atomic absorption spectroscopy, using a Varian SpectrAA 110 instrument with VGA 77 hydride generation system.

3. Results and discussion

The composition of the samples obtained via combustion synthesis, their pursued characteristics and combustion reaction duration in each case are presented in table 1.

Urea was dosed considering its reaction with iron aluminum nitrates as respecting the following stoichiometry:

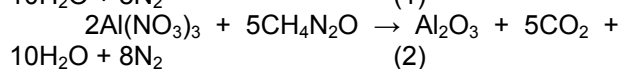
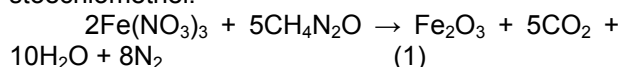
Tabelul 1

Compoziția și caracteristicile probelor obținute prin metoda combustiei
Composition and analyzed characteristics of the samples obtained via combustion synthesis.

Nr. probă Sample no.	Compoziția (% masă) Composition (mass %)			Durata reacției de combustie (sec) Combustion reaction duration (sec)	Compoziția fazală a pulberilor/ Phase composition of the obtained powders	Suprafața specifică BET (m ² /g) Specific surface BET (m ² /g)	Capacitatea de adsorbție (μg As ³⁺ /g) Adsorption capacity (μg As ³⁺ /g)
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂				
1	100	-	-	35	H, M	1.56	70.1
2	80.0	-	20.0	57	H, M	16.48	82.5
3	66.6	-	33.4	64	H, M	38.00	83.9
4	50.0	-	50.0	(mocnit/ smouldering)	H, M	82.92	81.7
5	61.0	39.0	-	52	δ- Al ₂ O ₃	34.27	62.9
6	48.8	31.2	20.0	52	δ- Al ₂ O ₃	48.18	57.5
7	40.7	25.9	33.4	60	δ- Al ₂ O ₃	77.32	45.1

H – hematit/hematite (α- Fe₂O₃); JCPDS: 33-0664 [22]
M – magnetit/magnetite (Fe₃O₄); JCPDS: 19-0629 [22]

respectiv aluminiu decurge conform stoechiometriei:



Prezența SiO₂ în amestecurile de reacție are un efect de moderare a reacției de combustiei; viteza de reacție scade, iar temperatura din amestec în timpul combustiei se reduce și ea odată cu creșterea conținutului de SiO₂. Faza principală din pulberile 1, 2, 3 și 4 este hematitul, alături de o proporție redusă de magnetit. În figura 1 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor 1, 3 și 4.

Interesant de remarcat este faptul că în proba 3 este prezent și cuarțul. Prezența acestuia ca rezultat al cristalizării SiO₂ este oarecum surprinzătoare; ea poate fi eventual explicată prin desfășurarea procesului de cristalizare în prezența Fe₂O₃ într-o formă născândă din procesul de combustie și cu un efect pronunțat de inițiere a cristalizării.

Trebuie precizat că pulberea inițială de Ultrasil are o suprafață specifică ridicată, acesta fiind și motivul principal pentru care s-a făcut acest adaos la probele studiate, asociat cu efectul de moderare a reacțiilor de combustie, care în final conduce la creșterea suprafeței specifice a Fe₂O₃ însuși.

Valorile suprafețelor specifice ale probelor 1, 2, 3 și 4 arată că din acest punct de vedere premisele de la care s-a pornit sunt corecte. Probele 5, 6 și 7 se deosebesc de probele 1, 2 și 3 prin faptul că oxidul format prin combustie este reprezentat de Fe₂O₃ și Al₂O₃, în raport molar 1:1.

Reacțiile de combustie a acestora decurg similar cu cele din cazul probelor 1, 2 și 3, dar pe spectrele de difracție RX (fig. 1) lipsesc atât hematitul (α-Fe₂O₃) cât și α-Al₂O₃ chiar și în proba 5 lipsită de SiO₂, deși reacția de combustie a decurs energetic (chiar mai energetic decât în proba 1).

Maximele de difracție foarte largi și puțin intense aflate la valori ale unghiurilor 2θ între 30° și 32° și între 36° și 37° pot fi atribuite eventual unei

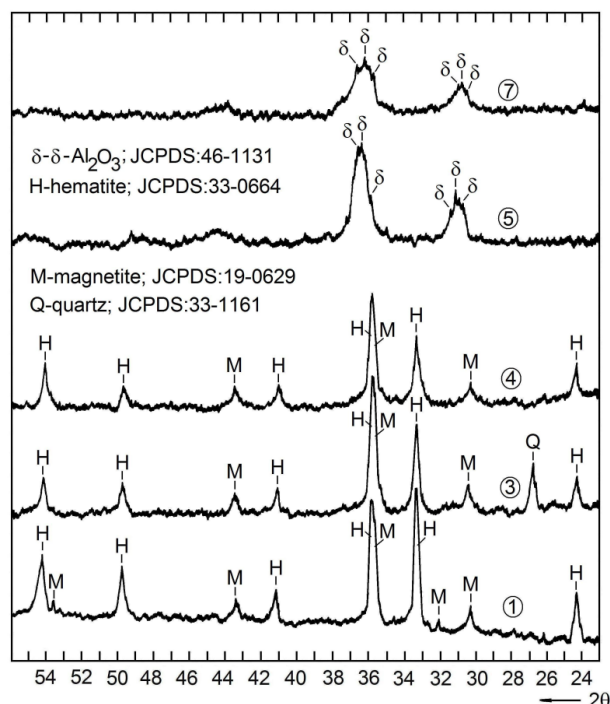
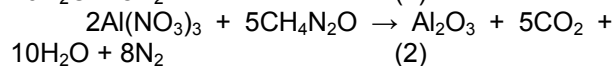
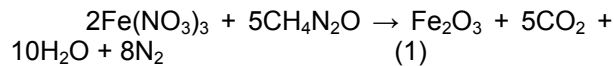


Fig. 1 - Spectrele de difracție RX ale probelor obținute prin metoda combustiei / X-Ray diffraction patterns of the samples obtained via combustion synthesis.



SiO₂ presence in the reaction mixtures has a moderating effect on the combustion reaction; the reaction rate and the mixture temperature decrease as the SiO₂ content increases. The main phase in samples 1, 2, 3 and 4 is hematite and a small proportion of magnetite is also present. In figure 1 there are presented the XRD patterns of samples 1, 3 and 4.

It is interesting to notice that quartz is also present in sample 3. As a result of SiO₂ crystallization, this is rather surprising and can be eventually explained by the crystallization in the

faze δ - Al_2O_3 (JCPDS: 46-1131) având însă un spectru de difracție RX care prezintă abateri de la cel standard. Aceasta s-ar putea explica prin producerea unor substituții $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ în structura cristalină derivată de la δ - Al_2O_3 , cu deformări ale rețelei cristaline și totodată lipsa din spectru a maximelor caracteristice atât pentru α - Fe_2O_3 cât și pentru α - Al_2O_3 .

Suprafețele specifice ale probelor 5, 6 și 7 sunt mult superioare probelor similare fără conținut de Al_2O_3 (1, 2 și 3) ceea ce reflectă temperatura mai joasă din probe. Astfel de suprafețe specifice ridicate pot fi explicate prin prezența modificaliției δ - Al_2O_3 [23].

Analizele termice pentru probele 1 și 3 sunt prezentate în figura 2.

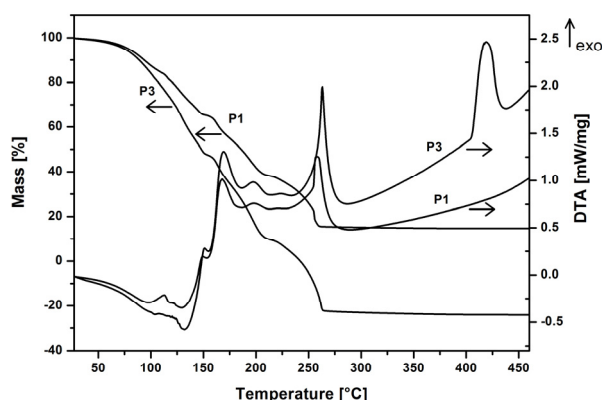


Fig. 2 - Curbele termogravimetrice și analiza termică diferențială pentru amestecurile precursore de compoziție 1 și 3. / TG and DTA curves for precursor mixtures of 1 and 3 compositions.

Se observă că inițierea și desfășurarea reacției de combustie - pusă în evidență prin efectele puternic exoterme între 150 și 280°C pe curbele DTA - este precedată de efecte endoterme suprapuse care pot fi atribuite începutului de descompunere a ureei și azotatului de fier. Atât procesele endoterme, cât și cele exoterme de combustie sunt însoțite de pierdere de masă. Din punct de vedere al reacției de combustie, probele 1 și 3 au o comportare practic identică. Diferența majoră între curbele DTA ale celor două probe apare între 400 și 450°C, când pe curba DTA a probei 3 (cu conținut de SiO_2) apare un efect exoterm pronunțat. În acord cu analiza fazală prin difracție RX, acest efect exoterm este atribuit cristalizării SiO_2 cu formare de cuarț - justificată prin condițiile cu totul particulare în care se află SiO_2 în această probă. Este de remarcat faptul că procesul exoterm între 400 și 450°C nu este însoțit de variație de masă.

Analizele termice ale probelor 5 și 7 în care Fe_2O_3 și Al_2O_3 se află în raport molar 1:1 sunt prezentate în figura 3.

Se remarcă unele asemănări între curbele DTA ale probelor 1, 3 pe de o parte și 5, 7 pe de altă parte, în privința existenței unor efecte endo-

presence of Fe_2O_3 in a native form resulted from the combustion process, with a marked crystallization initiation effect.

It has to be said that the initial Ultrasil powder has a high surface area - this being one of the reasons for the choice of this addition to the studied samples, associated with the moderation effect of the combustion reactions, which in the end lead to the increase of Fe_2O_3 surface area.

The values for samples 1, 2, 3 and 4 surface areas show that from this point of view the starting premises were correct.

Samples 5, 6 and 7 differ from sample 1, 2 and 3 by the oxides resulted from the combustion process, which are Fe_2O_3 and Al_2O_3 in a molar ratio of 1:1. The combustion reactions in these cases are similar to those of sample 1, 2 and 3, except that on the XRD patterns (fig. 1) both hematite (α - Fe_2O_3) and α - Al_2O_3 are missing, even in the case of sample 5 lacking SiO_2 , although the combustion reaction is very energetic (even more energetic than in case of sample 1).

The diffraction maxima are very wide and little intense, at values of 2θ between 30° and 32°, respectively between 36° and 37°. They can be eventually assigned to a δ - Al_2O_3 phase (JCPDS: 46-1131) having a diffraction pattern different from the standard one. This may be explained by some $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ substitutions in the crystalline network derived from δ - Al_2O_3 , with crystalline network deformation and thus the lack of the α - Fe_2O_3 and α - Al_2O_3 maxima from the diffraction pattern.

The surface area of samples 5, 6 and 7 are much superior to that of the similar samples without Al_2O_3 (1, 2 and 3), which reflects the lower temperature during the reaction. Such high surface area can also be explained by the presence of δ - Al_2O_3 [23].

The result of the thermal analysis for samples 1 and 3 are presented in figure 2.

One can observe that the ignition and combustion reaction evidenced on the DTA curves by the highly exothermal effects between 150 and 280°C, which are preceded by overlapped endothermic effects assigned to urea and iron nitrate decomposition. Both endothermic and exothermal effects are accompanied by mass loss. From the point of view of the combustion reaction, sample 1 and 3 show practical identical behavior. The major difference between the DTA curves for the two samples appears between 400 and 450°C, when the DTA curve of sample 3 (with SiO_2) content shows a marked exothermal effect. In accordance with the XRD analysis, this effect is assigned to SiO_2 crystallization with the formation of quartz - justified by the particular state of SiO_2 in this sample. It is noteworthy that the exothermal effect between 400 and 450°C is not accompanied by mass loss. The thermal analysis of samples 5 and 7, in which the molar ratio Fe_2O_3 : Al_2O_3 is 1:1 are presented in figure 3.

terme care preced procesul de combustie și apoi efectele exoterme aferente combustiei. Faptul că efectele exoterme sunt mai puțin pronunțate în probele 5 și 7 decât în probele 1 și 3 sugerează o incomodare reciprocă a reacțiilor de combustie la care participă cei doi azotați (de fier, respectiv aluminiu); așa se poate explica și durata mai lungă a reacției de combustie în probele 5 și 7 în raport cu 1 și 3. Lipsa hematitului și de asemenea a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ în aceste probe reflectă o temperatură mai joasă în amestecul de reacție comparativ cu probele 1 și 3.

De remarcat este faptul că pe curba DTA a probei 7 (cu conținut de SiO_2) lipsește un efect exoterm între 400 și 450°C similar probei 3, dar lipsește și cuarțul din spectrul de difracție RX al acestei probe.

Proprietățile adsorbante ale pulberilor obținute prin metoda combustiei, apreciate prin cantitatea de As^{3+} reținută de 1g material adsorbant, în condițiile de lucru precizate, arată că:

- pentru probele 1, 2, 3, odată cu creșterea suprafeței specifice prin prezența SiO_2 în timpul combustiei, proprietățile adsorbante se îmbunătățesc sensibil, până la un conținut de 33,4% SiO_2 în probe. Trebuie precizat că proprietățile adsorbante trebuie raportate practic numai la masa de Fe_2O_3 din probe, deoarece SiO_2 (Ultrasil) singur nu a prezentat capacitate de reținere a As^{3+} . Prezența SiO_2 în aceste pulberi este importantă și în perspectiva imobilizării deșeurilor cu conținut de As^{3+} rezultat în matrici vitroase;

- pentru probele 5, 6 și 7 care prezintă suprafețe specifice mult superioare în raport cu probele 1, 2 și 3 proprietățile adsorbante sunt sensibil inferioare. Aceasta arată că substituția parțială a Fe_2O_3 cu Al_2O_3 (raport molar 1:1), deși determină creșterea suprafeței specifice nu se regăsește în îmbunătățirea proprietăților adsorbante. Explicația este aceea că Fe_2O_3 – faza activă în reținerea As^{3+} este prezentă în proporție prea redusă.

Compoziția probelor obținute prin calcinarea unor săruri de fier și caracteristicile acestora sunt prezentate în tabelul 2.

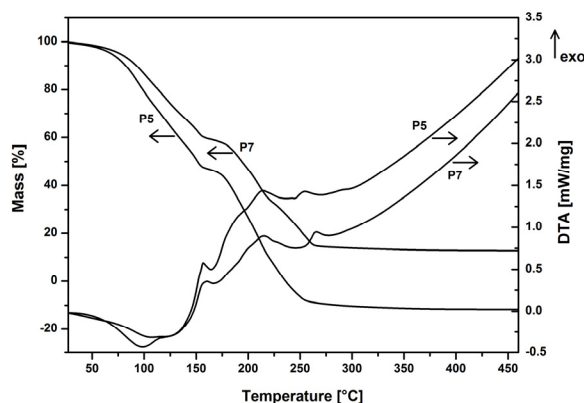


Fig. 3 - Curbele termogravimetrice și analiza termică diferențială pentru amestecurile precursor de compoziție 5 și 7./ TG and DTA curves for precursor mixtures of 5 and 7 compositions.

Some similarities may be noticed between the DTA curves of sample 1, 3 on one hand and 5, 7 on the other hand, referred to the endothermal and exothermal effects. The less nuanced exothermal effects in the case of samples 5 and 7 suggest a reciprocal inconvenience of the combustion reactions involving the two nitrates (iron and aluminum); this may explain the longer reaction duration in the case of samples 5 and 7 compared with 1 and 3. The lack of hematite and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in these samples reflect a lower temperature in the reaction mixture, compared with samples 1 and 3.

It is noteworthy that the DTA curve of sample 7 (with SiO_2 content) does not exhibit an exothermal effect between 400 and 450°C, but quartz is also missing from the XRD pattern of this sample.

The adsorbent properties of the samples obtained via combustion synthesis, assessed by the As^{3+} amount retained by 1 g of adsorbent material in the previously mentioned working conditions show that:

- the adsorbent properties of samples 1, 2 and 3 are significantly improved with the increase

Tabelul 2

Caracteristicile probelor obținute prin calcinarea unor săruri de fier, respectiv ale SiO_2 utilizat
 Characteristics of the samples obtained by iron salts annealing, respectively the used SiO_2 .

Nr. probă Sample no.	Sarea utilizată Used salt	Conținutul de SiO_2 (raport masă $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) SiO_2 content ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mass ratio)	Temperatura de calcinare (°C) Annealing temperature (°C)	Compoziția fazală Phase composition	Suprafața specifică BET (m^2/g) Specific surface BET (m^2/g)	Capacitatea de adsorbție ($\mu\text{g As}^{3+}/\text{g}$) Adsorption capacity ($\mu\text{g As}^{3+}/\text{g}$)
8	$\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	550	H	14.57	94.5
9	$\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:1	550	H	78.01	92.5
10	$\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2	550	H	97.20	91.1
11	$\text{Fe}^{3+}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1:1	800	H	57.01	53.0
12	$\text{Fe}^{2+}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:1	800	H	57.01	81.5
13	Ultrasil VN3	-	-	amorf amorphous	144.04	0

Spectrele de difracție RX ale probelor 8, 9 și 10 obținute prin calcinarea $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ singur, respectiv în amestec cu Ultrasil, arată că singura fază cristalină prezentă este hematitul (fig.2). SiO_2 rămâne într-o stare amorfă, așa cum era de așteptat. Suprafața specifică a celor trei probe crește pronunțat cu creșterea conținutului de SiO_2 .

Capacitatea de adsorbție a pulberilor 8, 9 și 10 este foarte apropiată, însă trebuie ținut cont că proporția de Fe_2O_3 , (faza activă în reținerea As^{3+}) scade treptat la 1/3 (masă) de la proba 8 la proba 10, fapt ce ne permite să afirmăm raportându-ne numai la masa Fe_2O_3 din probe, că o dată cu creșterea cantității de SiO_2 are loc creșterea capacității de adsorbție. Datorită faptului că introducerea de SiO_2 în rețete duce atât la creșterea suprafeței specifice cât și la îmbunătățirea capacității de adsorbție s-au studiat în continuare probe cu același conținut de SiO_2 dar în care diferă sursa de fier (probele 11 și 12).

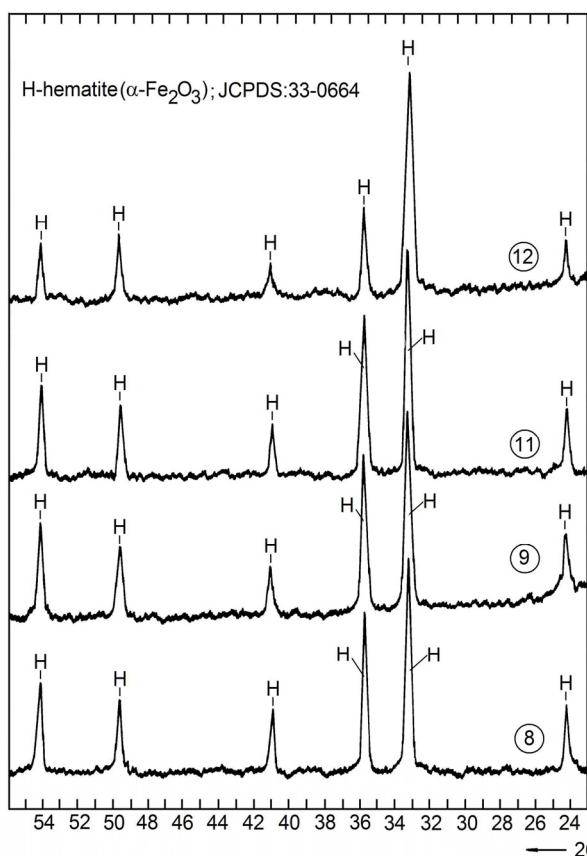


Fig. 4 - Spectrele de difracție RX ale probelor obținute prin calcinarea unor săruri / X-Ray diffraction patterns of the samples obtained by iron salts annealing

Probele 11 și 12 obținute prin calcinarea sulfatului de Fe^{3+} și amoniu, respectiv a sulfatului de Fe^{2+} și amoniu în amestec cu SiO_2 , la 800°C conțin hematitul ca singura fază cristalină (fig. 4). Suprafața lor specifică este practic identică ($57,01 \text{ m}^2/\text{g}$) însă proba 12 obținută prin calcinarea sulfatului de Fe^{2+} și amoniu în amestec cu Ultrasil are o capacitate de adsorbție față de As^{3+} sensibil mai ridicată decât proba 11. Proprietățile adsorbante ale pulberilor 8, 9

of the surface area due to SiO_2 presence, up to 33.4% SiO_2 . The adsorbent capacity has to be correlated to the Fe_2O_3 content of the sample, since SiO_2 alone (Ultrasil) does not develop any retention activity of As^{3+} . The presence of SiO_2 in the tested powders is also important in the perspective of the As^{3+} waste immobilization in vitreous matrices;

- for samples 5, 6 and 7 with much higher surface area compared with samples 1, 2 and 3, the adsorbent properties are inferior. This proves that partial substitution of Fe_2O_3 with Al_2O_3 (molar ratio 1:1) does not lead to an improvement of the adsorbent capacity, although it determines the increase of the surface area. The explanation for this situation is that the proportion of Fe_2O_3 , which is the active phase in As^{3+} retention, is simply too low.

The composition and features of the samples obtained by the annealing of some iron salts are presented in table 2.

The XRD patterns of samples 8, 9 and 10 obtained by the annealing of $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alone and mixed with Ultrasil show that the only present phase is hematite (Fig. 2). SiO_2 remains in an amorphous state, as expected. The adsorption capacity of powders 8, 9 and 10 is very close, but one has to take into account the Fe_2O_3 proportion decreases gradually to 1/3 (mass) in the case of sample 10. If one refers only to the Fe_2O_3 proportion (active phase) in the samples, it may be said that the absorption capacity increases with the SiO_2 content of the samples. Since the presence of SiO_2 leads to the increase of the surface area and absorption capacity, there have been studied samples with the same content of SiO_2 and different iron salts (samples 11 and 12).

Samples 11 and 12 obtained by the annealing of Fe^{3+} ammoniacal double sulphate (ammonium ferric alum) alone, respectively mixed with SiO_2 contain at 800°C hematite as single phase (Fig.4). Their surface area is practically identical ($57.01 \text{ m}^2/\text{g}$), but sample 12 obtained by the annealing of Fe^{3+} ammoniacal double sulphate mixed with Ultrasil develops an absorption capacity significantly higher than sample 11.

The adsorbent properties of samples 8, 9 and 10 obtained from iron oxalate are rather good compared to the samples obtained via combustion synthesis. Reporting the adsorbent properties to the Fe_2O_3 content of samples 9 and 10, one can say that the presence of SiO_2 significantly improves the adsorption capacity of the powders. A possible explanation for this situation refers to the hydroxylate character of the Ultrasil particles (even after annealing at 500°C), which leads to their hydration and dispersion of the Fe_2O_3 agglomerations, in the presence of the aqueous solutions with As^{3+} content.

The very good adsorbent properties of the samples obtained starting from iron oxalate may

și 10 obținute din oxalat de fier pot fi apreciate ca fiind mai bune comparativ cu pulberile obținute prin combustie. Dacă raportăm proprietățile adsorbante la conținutul de Fe_2O_3 din probele 9 și 10, ținând cont că SiO_2 singur nu a dezvoltat proprietăți adsorbante (proba 13), atunci se poate spune că prezența SiO_2 a amplificat semnificativ proprietățile adsorbante ale Fe_2O_3 . O explicație posibilă pentru această comportare se poate pune pe seama caracterului hidroxilat al particulelor de Ultrasil (chiar și după calcinare la 500°C), care în soluțiile apoase cu conținut de As^{3+} favorizează hidratarea acestora și contribuie la dispersarea aglomerărilor formate de Fe_2O_3 .

Proprietățile adsorbante foarte bune ale pulberilor obținute pornind de la oxalat de fier pot fi asociate și cu prezența în proporție redusă a cationilor Fe^{2+} ca rezultat al temperaturii reduse și atmosferei reducătoare din timpul descompunerii. Aceasta sugerează o structură cu defecte pentru faza principală din pulberi ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sau chiar prezența într-o stare amorfă a magnetitului. Probele 11 și 12 prezintă proprietăți adsorbante mai slabe decât cele obținute pornind de la oxalat în amestec cu SiO_2 .

4. Concluzii

- Pulberile de Fe_2O_3 obținute prin metoda combustiei pornind de la azotat de fier și uree reprezintă o soluție potențială pentru depoluarea apelor cu conținut de As^{3+} . Proprietățile adsorbante ale acestor pulberi pot fi reglate în limite largi intervenind asupra condițiilor de desfășurare a reacției, spre exemplu prin adaosul de SiO_2 (Ultrasil). Pe lângă efectul pozitiv al SiO_2 asupra proprietăților adsorbante ale pulberilor, prezența acestuia în deșeu cu conținut de As^{3+} rezultat este favorabilă și în perspectiva imobilizării acestui deșeu în matrici vitroase.

- Oxidul de fier obținut prin calcinarea unor săruri de Fe^{2+} sau Fe^{3+} prezintă proprietăți adsorbante față de As^{3+} din ape, care variază mult în funcție de sarea precursoră și eventuala prezență a SiO_2 (Ultrasil) în amestec. Cele mai bune proprietăți adsorbante le prezintă oxidul de fier obținut prin calcinarea oxalatului de fier la 500°C . Prezența SiO_2 în amestec cu Fe_2O_3 obținut din oxalat păstrează proprietăți de adsorbție a As^{3+} foarte bune chiar și pentru un raport de masă $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1:1$ sau $1:2$. Această comportare este favorabilă pentru perspectiva imobilizării deșeurilor în matrici vitroase.

REFERENCES

1. P. Negrea, A. Negrea, L. Lupa, and L. Mitoi, The influence of the interferents from the samples matrix on the arsenite analysis by HG-AAS, Proceedings of the International Symposium on Trace Elements in Food Chain, Budapest, 25-27 May 2007, edited by the Working Committee on Trace Elements of the Complex Committee, Hungarian Academy of Sciences (HAS) and Institute of Materials and Environmental Chemistry of the HAS, 92.

be also associated to the presence in a limited proportion of Fe^{2+} cations, as a result of low temperature and reducing atmosphere during the thermal decomposition. This suggests a defect structure of the main phase in the powders ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) or even the presence of amorphous magnetite. Samples 11 and 12 develop lower absorption capacity than those obtained from oxalate mixed with SiO_2

4. Conclusions

- Fe_2O_3 powders obtained via combustion synthesis starting from iron nitrate and urea represent a potential solution for As^{3+} water decontamination. The adsorbent properties of these powders may be tuned in a large range by changing the reaction conditions, for example by SiO_2 (Ultrasil) addition. Alongside the positive effect of SiO_2 upon the adsorbent properties of the analyzed powders, this is very important for the future immobilization of the As^{3+} containing waste in vitreous matrices.

- The iron oxide obtained by the annealing of some Fe^{2+} and Fe^{3+} salts show adsorption capacity towards As^{3+} , which vary a lot depending on the used salt and the presence of SiO_2 (Ultrasil) in the mixture. The iron oxide obtained by the annealing of iron oxalate at 500°C shows the highest absorption capacity among the tested powders. The presence of SiO_2 mixed with Fe_2O_3 from oxalate preserves very good absorption properties of the samples, even for a mass ratio $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1:1$ or $1:2$. This behaviour is very favourable for the perspective of the waste immobilization in vitreous matrices.

2. P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, and S. Satokawa, Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites, Journal of Hazardous Materials, 2009, **162** (1), 440.
3. Y. Jeong, M. Fan, S. Singh, C.-L. Chuang, B. Saha, and J. H. Leeuwen, Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic (V) adsorbents, Chemical Engineering and Processing, 2007, **46** (10), 1030.
4. S.K. Maji, A. Pal, and T. Pal, Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil, Journal of Hazardous Materials 2008, **151** (2-3), 811.
5. D. Borah, S. Satokawa, S. Kato, and T. Kojima, Surface-modified carbon black for As (V) removal, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, **319** (1), 53.
6. K. Ohe, Y. Tagai, S. Nakamura, T. Oshima and Y. Baba, Adsorption behaviour of arsenic(III) and arsenic(V) using magnetite, Journal of Chemical Engineering of Japan, 2005, **38** (8), 671.
7. O.S. Thirunavukkarasu, T. Viraraghavan and K.S. Subramanian, Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide, Water SA, 2003, **29** (2), 161.
8. Le Zeng, A method for preparing silica-containing iron (III) oxide adsorbents for arsenic removal, Water Research, 2003, **37** (18), 4351.
9. S. Kundu and A.K. Gupta, As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies, Chemical Engineering Journal, 2007, **129** (1-3), 1223.

10. N.P. Nikolaidis, G.M. Dobbs and J.A. Lackovic, Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies, *Water Research*, 2003, **37** (6), 1417.
11. L. Zeng, Arsenic adsorption from aqueous solution on an Fe(III) – Si binary oxide adsorbent, *Water Quality Research Journal of Canada*, 2004, **39** (3), 267.
12. G. Zhimang, J. Fang, and B. Deng, Preparation and evaluation of GAC-based iron containing adsorbent for arsenic removal, *Environmental Science and Technology*, 2005, **39** (18), 3833.
13. S. Kuriakose, T. S. Singh, and K. K. Pant, Adsorption of As(III) from aqueous solution onto iron oxide impregnated activated alumina, *Water Quality Research Journal of Canada*, 2004, **39** (3), 258..
14. Y. Masue, R. H. Loeppert, and T.A. Kramer, Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum : iron hydroxides, *Environmental Science and Technology*, 2007, **41** (3), 837.
15. K.C. Patil, S.T. Aruna and S. Ekambaram, Combustion synthesis, *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 1997, **2**, 158.
16. K.C. Patil, S.T. Aruna and T. Mimani, Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 2002, **6**, 5007.
17. J.J. Kingsley and K.C. Patil, A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials, *Materials Letters*, 1998, **6** (11-12), 427.
18. I. Lazău, C. Păcurariu, Z. Ecsdi and R. Ianoș, *Unconventional Synthesis Methods of Oxide Compounds*, Ed. POLITEHNICA, Timișoara, 2006 (in Romanian).
19. R. Ianoș, I. Lazău and C. Păcurariu, The synthesis of some oxides using combustion method. Study of the reactivity of different metal nitrates – fuels mixtures, *Romanian Journal of Materials*, 2006, **36** (2), 102.
20. R. Ianoș, An efficient solution for single-step synthesis of $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ powders, *Journal of Materials Research*, 2009, **24** (1), 245.
21. R. Ianoș, I. Lazău and C. Păcurariu, *Synthesis of oxide compounds via combustion method*, Ed. POLITEHNICA, Timișoara, 2008.
22. *** The Powder Diffraction File, JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Centre for Diffraction Data, 1997.
23. Z. Ecsedi, I. Lazău and C. Păcurariu, Microstructural analysis of the effects of polyvinyl alcohol content on the porosity of sol-gel derived alumina ceramics, *Microporous And Mesoporous Materials*, 2009, **118**, 453.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS

International Congress on Glass 2010, ICG 2010 September 20 to 25 – 2010, Bahia, Brazil

The 22nd International Congress on Glass will gather important professionals in the fields of science, technology and production of glass, including manufacturers, suppliers, engineers, researchers and students in a series of talks and poster presentations covering a number of topics related to glass science and technology. Special focus will be given towards discussions on issues concerning “sustainability and the environment”

TOPICS:

Glass science

- Glass structure
- Glass surfaces
- Structural relaxation, glass transition, Kauzmann catastrophe and entropy
- Crystal nucleation, growth, liquid phase separation
- Glass formation and vitrification
- Glass properties (mechanical, chemical, thermal, rheological, optical, electrical, etc.)
- Bioactive glasses
- Optically active glasses
- Ionic and electronic conductor glasses
- Fracture-resistant glasses
- Sol-gel glasses
- Non-oxide glasses
- Metallic glasses
- Hybrid glasses
- Glass-ceramics
- Glasses with new functionalities
- New Glasses

Technology and Glass Production

- Raw materials and glass components
- Refractories for glass melting
- Melting and forming of glass
- Production, transformation and coatings in glass
- Energy savings in the production of glass
- Energy savings in the application of glass and CO₂ balance
- Environment, recycling and waste management
- Life cycle analysis (LCA) in the processes of glass and products
- New applications of glass
- Education in glass science and technology

CONTACT: <http://www.icg2010.com.br/>
