

ORIGINAL RESEARCH PAPER

RETENTION OF NAPHTHALENE ON
FUNCTIONALIZED ANIONIC CLAYS

RÉTENTION DU NAPHTALÈNE SUR DES ARGILES
ANIONIQUES FONCTIONNALISÉES

Mădălina-Ștefania Pîrvan^{1,2}, Rachid Brahmi^{2,3},
Laurence Pirault-Roy^{2*}, Ileana Denisa Nistor^{1*}

¹Universitățile «Vasile Alecsandri» Bacău ; Département de Génie Chimique et
Alimentaire /Laboratoire de Bacău, Adresse Postale: 157 Calea Marasești,
600115, Bacău, Romania

²Université Poitiers; Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers
/Laboratoire B27, TSA 51106, UMR CNRS, 7285, Adresse Postale 4 rue Michel
Brunet, 86073 POITIERS CEDEX 9, France

³University Chouaib Doukkali, Faculty of Sciences, Department of Chemistry,
24000 El Jadida, Morocco

*Corresponding authors: dnistor@ub.ro; laurence.pirault@univ-poitiers.fr

Received: May, 25, 2018

Accepted: September, 12, 2018

Abstract: In this work, we studied the retention of naphthalene from liquid effluents, on anionic clays of Doubled Hydroxides Lamellar (LDHs) type and functionalized with organic substances. Naphthalene is a polycyclic pollutant, which can result from various industries such as the plastics industry (PVC), dyes, adhesives, insecticides and others. Polycyclic pollutants are toxic and not degradable and can affect human health as well as the balance of ecosystems and the environment. To remedy this pollution and to allow retention of naphthalene, we have studied different adsorbent materials such as functionalized anionic clays by adding β -Cyclodextrin to obtain an organophilic material. We therefore prepared samples of Mg-Al anionic clays in a 3 : 1 ratio, called LDHs and β -Cyclodextrin was intercalated to obtain functionalized LDHs, named β -CD-LDH. We then determined the best operating conditions (quantity of material, contact time, pH) in order to maximize the amount of retained naphthalene.

Keywords: adsorption, naphthalene, organophilic anionic clays,
polycyclic aromatic hydrocarbons, pollutants, wastewater

INTRODUCTION

L'industrie chimique est une industrie nécessaire au développement économique mais qui peut produire beaucoup de polluants déversés dans le milieu naturel lorsque les lois ou les règles ne sont pas respectées. Ainsi, différents produits chimiques toxiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques y compris le naphthalène, l'anthracène, le benzo (a) pyrène mais aussi les métaux lourds et les colorants sont présents dans l'environnement provenant de déchets industriels. Beaucoup de ces produits sont récalcitrants aux traitements habituels de l'eau et persistants dans la nature en raison de leur caractère très faiblement biodégradable. Par conséquent, ces déchets peuvent exister et être accumulés dans l'environnement pendant de longues périodes. Face à une contamination croissante des ressources en eau, la technologie d'adsorption est devenue largement utilisée dans le traitement de l'eau en raison de son efficacité élevée pour l'épuration [1 – 20]. L'adsorption est un processus de séparation physico-chimique permettant aux composés d'une phase fluide d'être transférés à la surface d'un adsorbant solide à la suite de l'influence de différentes forces comme les forces de Van der Waals [21 – 30]. Différents matériaux peuvent être utilisés comme adsorbants dont les argiles qui constituent une classe intéressante en raison de leur faible coût, leur forte abondance et la possibilité de pouvoir les fonctionnaliser pour optimiser leurs performances en adsorption. Le but de cette étude est d'étudier la possibilité d'utiliser l'argile anionique (LDH) et l'argile anionique fonctionnalisée avec de la β -Cyclodextrine, pour éliminer le naphthalène présent dans des solutions aqueuses. [31 – 40]. Ce polluant faiblement soluble dans l'eau provient de différentes industries telles que l'industrie des plastiques (PVC), des colorants, des adhésifs, des insecticides et autres. L'adsorption du naphthalène, HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) parmi les plus simples, fournira des informations utiles pour le traitement des HAP plus complexes [41 – 50].

MATERIALES ET METHODES

Réactifs et produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés (Sigma Aldrich, Allemagne) étaient des réactifs de haute qualité et faible taux d'impuretés et ont donc été utilisés sans autre purification: hydroxyde de sodium (NaOH) (99,9 %), chlorure d'aluminium non-hydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (99,9 %), chlorure de magnésium hexa-hydraté $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, β -Cyclodextrine ($\geq 97\%$).

Préparation des adsorbants

Les matériaux utilisés dans cet étude, ont été synthétisés dans les laboratoires de l'Université «Vasile Alecsandri» de Bacău, Roumanie et de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) de Poitiers, France. Deux argiles anioniques, nommées aussi hydroxydes doubles lamellaires ou LDHs ont été préparées: (i) LDH ayant un rapport Mg:Al de 3 : 1 et (ii) LDH fonctionnalisé avec de la β -Cyclodextrine. Le matériau LDH Mg : Al, a été obtenu par co-précipitation à un pH constant (pH = 10). Pour cela, nous avons préparé une solution contenant les sels MgCl_2 à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et

AlCl_3 à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ donc dans un rapport molaire de 3 : 1, que nous avons mis en contact avec une solution de NaOH à $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le matériau obtenu a été séché à 120°C et puis calciné à 550°C [21 – 37].

Pour préparer l'argile fonctionnalisée nommée $\beta\text{-CD-LDH}$, nous avons imprégné la LDH préparée avec une solution de $\beta\text{-Cyclodextrine}$ ayant une concentration de 3,3 % en masse [39, 40]. La molécule modèle étudiée dans ce travail a été le naphthalène (Sigma-Aldrich 99 %). Pour les expériences d'adsorption, nous avons utilisé une solution de naphthalène dissous dans de l'eau ultra pure de concentration massique de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [39 – 42].

Mode opératoire

La rétention du naphthalène sur les deux échantillons de matériaux argileux: LDH et $\beta\text{-CD-LDH}$ a été réalisée en mettant en contact d'une façon dynamique la solution polluée avec les échantillons de matériaux adsorbants. Pour tous les essais, nous avons utilisé une concentration de la solution polluée à 30 mg de naphthalène/L d'eau ultra pure et nous avons maintenu constants la température (25°C) et le régime dynamique de travail ($300 \text{ rotations}\cdot\text{minute}^{-1}$). L'étude a porté sur l'influence de certains paramètres sur la rétention du polluant à savoir (i) la nature des adsorbants (LDH ou $\beta\text{-CD-LDH}$) (ii) la masse de matériau adsorbant utilisée ($0,001$; $0,002$ et $0,003 \text{ g}$); (iii) le temps de contact (jusqu'à 240 minutes); (iv) le pH ($\text{pH} = 4, 7$ ou 10).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les matériaux synthétisés ont été étudiés à l'aide d'un ensemble de techniques pour mettre en évidence leurs caractéristiques les plus importantes. Nous avons utilisé tout d'abord l'analyse DRX (appareil BRUKER 5005) qui est une analyse de microstructures donnant des informations concernant les propriétés structurales des matériaux. Dans la Figure 1, le diffractogramme de rayons X pour le matériau constitué d'argile anionique fonctionnalisée avec la $\beta\text{-Cyclodextrine}$ est représenté. Ce diffractogramme est caractéristique des matériaux de type LDH et confirme la formation d'un composé LDH pur et bien cristallisé [30 – 45].

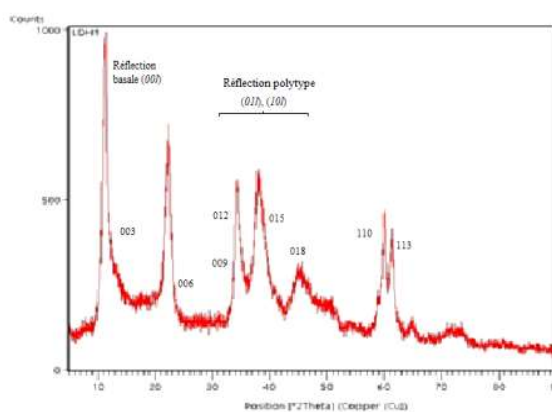


Figure 1. Diffractogramme de rayons X, pour le matériau LDH

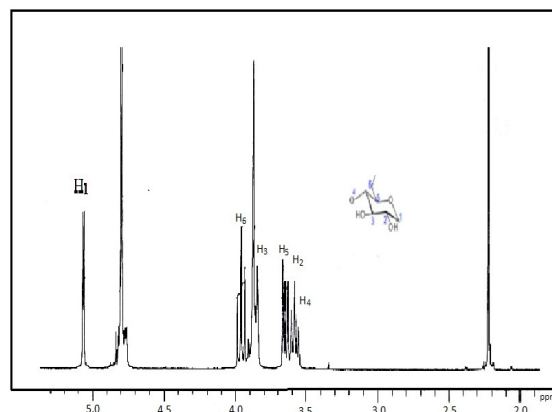


Figure 2. Spectre RMN de la $\beta\text{-Cyclodextrine}$ dans D_2O

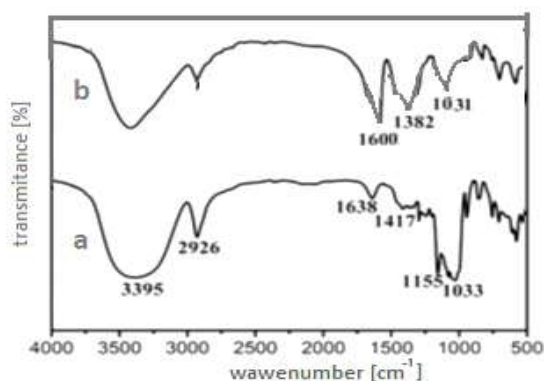


Figure 3. Spectres FTIR de la β -Cyclodextrine (a) et du composé avec le naphthalène (b)

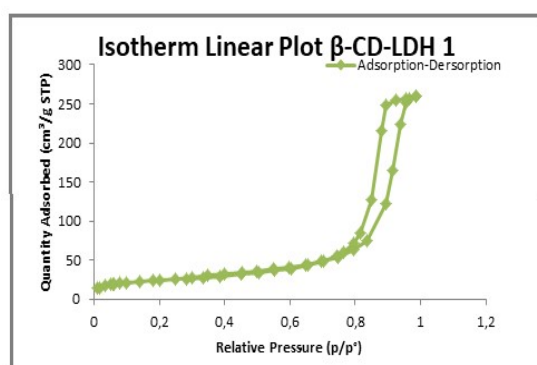


Figure 4. Isothermes d'adsorption /désorption de N_2 pour β -CD-LDH

Le diffractogramme (Figure 1) indique une morphologie structurale de type réseau hexagonal avec une symétrie rhomboédrique R3m, qui respecte d'une manière générale une morphologie spécifique pour un hydrotalcite. Cette symétrie rhomboédrique présente les paramètres de maille a et c caractéristique pour les LDH. Sur le diffractogramme, on peut distinguer trois régions:

- la région de réflexion basale, caractérisée par des angles inférieurs à la valeur de 20° et de réflexions intenses dont les positions dépendent de la taille des anions intercalés. Dans cette région, la présence de pics ayant une forte intensité et une bonne symétrie nous amène à la conclusion que notre matériau a une bonne cristallinité. La position du pic de réflexion (003) nous permet de calculer la distance interfoliaire par la relation $c = 3 \cdot d_{003}$. Dans notre cas, $c = 4,23$ nm et $d_{003} = 1,41$ nm;
- la région ayant les angles dans le domaine $30 - 50^\circ$. Les réflexions dépendent alors du polytype 3R des hydrotalcites Mg-Al;
- la région située au-delà des angles plus grands que 55° où les réflexions dépendent des caractéristiques des cations métalliques. La position de la raie (110) autour de 60° , est très importante parce qu'elle permet de déterminer la distance métal-métal du feuillet et donc de calculer la valeur du paramètre a par la relation $a = 2 \cdot d_{110}$. Dans notre cas, $a = 0,31$ nm.

Le spectre RMN, représenté dans la Figure 2 confirme la présence de la β -cyclodextrine dans notre matériau. Pour effectuer cette analyse, la β -cyclodextrine contenue dans le matériau hybride a été dissoute en présence de DMSO et D_2O et soumise à l'analyse avec le spectromètre RMN 500 MHz Bruker. Dans la Figure 3, sont représentés les spectres FTIR (appareil Nicolet 700) pour la β -CD (a) et pour le composé d'inclusion (b) entre la cyclodextrine et le polluant. Les molécules de β -CD ont été intercalées entre les feuillets de la partie inorganique. Les cyclodextrines ont une structure unique qui leur permet d'accueillir différentes molécules, comme les molécules de naphthalène par un processus hôte - invité [40, 41]. La Figure 4 représente les isothermes adsorption/désorption du diazote pour l'échantillon de l'argile LDH qui a été fonctionnalisé avec la β -CD. Les courbes d'adsorption-désorption appartiennent à la IV ème classe d'isothermes avec une hystérèse de type H2 (conformément à la

classification IUPAC). Notre isotherme expérimentale (Figure 4) correspond à un matériau mésoporeux avec des pores de type bouteille [37 – 41].

Nous avons ensuite étudié les performances en adsorption du naphthalène pour les deux matériaux préparés dans nos laboratoires en faisant varier les paramètres qui peuvent influencer sur la rétention de ce polluant. Pour cela, la nature du matériau utilisé, la masse d'adsorbant, le temps de contact et le pH de la solution polluante ont été étudiés.

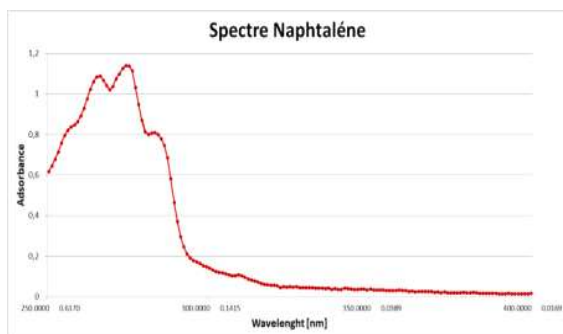


Figure 5. Spectre d'adsorption UV-VIS pour le naphthalène

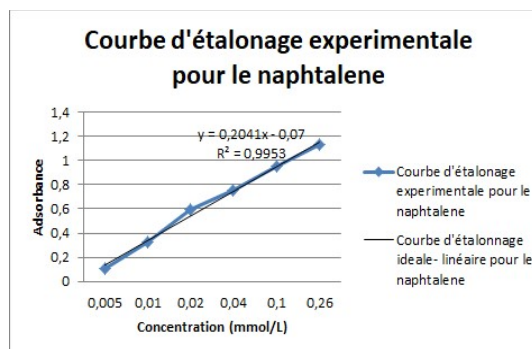


Figure 6. Courbe d'étalonnage expérimentale pour le naphthalène ($\lambda = 282 \text{ nm}$)

Pour contrôler l'efficacité de la rétention de cet hydrocarbure aromatique polycyclique, nous avons suivi la concentration du naphthalène dans la solution au cours du temps par analyse spectrophotométrique (appareil Helios Omega 2011) à la longueur d'onde de 282 nm en utilisant la courbe d'étalonnage réalisée (Figures 5 et 6) obéissant à la loi Lambert - Beer et ayant un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9953$, proche de 1.

Etude de l'influence de la masse de l'adsorbant

Pour la rétention du naphthalène, nous avons utilisé trois quantités de matériau adsorbant en respectant les autres conditions de travail : régime dynamique avec $300 \text{ rot} \cdot \text{min}^{-1}$, température de 250°C ; $\text{pH} = 7$, durée jusqu'à 240 minutes.

Les quantités de chaque matériau utilisé ont été: 0,001, 0,002 et 0,003 g.

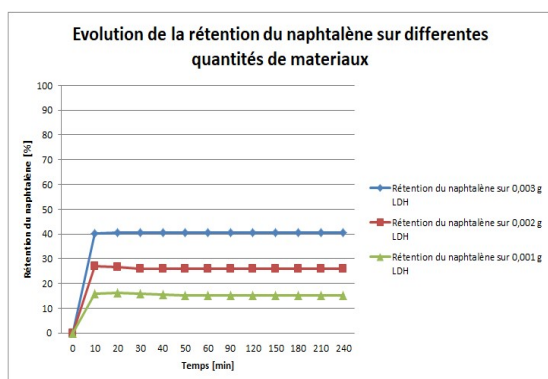


Figure 7. Evolution de la rétention du naphthalène en fonction du temps et en utilisant différentes quantités du matériau LDH préparé

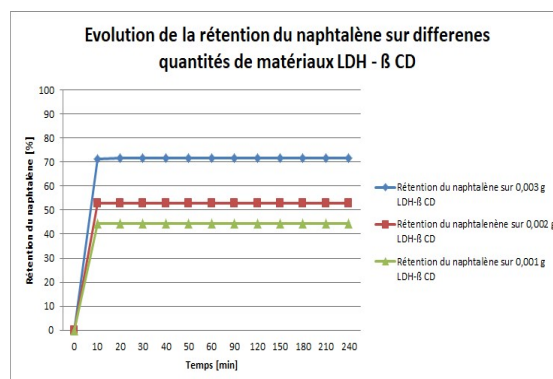


Figure 8. Evolution de la rétention du naphthalène en fonction du temps et en utilisant différentes quantités de matériau β -CD-LDH

Dans les Figures 7 et 8, les courbes montrent l'évolution de la rétention du polluant en fonction du temps et de la nature et la quantité de matériau utilisé: LDH Mg-Al et LDH fonctionnalisé avec la β -Cyclodextrine. Les deux matériaux utilisés permettent d'adsorber le naphthalène. Cependant, il est clair que l'ajout de β -Cyclodextrine augmente la quantité de naphthalène adsorbé d'une manière considérable. Le matériau hybride organique-inorganique β -CD-LDH permet d'atteindre 71 % d'adsorption alors que le matériel inorganique LDH : Mg-Al ne peut retenir dans les mêmes conditions que seulement 41 %, pour une quantité de 0,003 g d'adsorbant utilisé. Ainsi, le matériau hybride (LDH avec β -CD) présente des performances supérieures (gain de 50 % environ) concernant la rétention du polluant. Nous pouvons conclure que la préparation et l'utilisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques augmentent les propriétés des matériaux d'origine.

Etude de l'influence du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important pour l'étude de la rétention du naphthalène sur les deux échantillons de LDH fonctionnalisé ou pas. Cette étude donne des informations permettant de définir le temps optimal de mise en contact de notre matériau adsorbant avec la solution polluée pour optimiser la quantité de polluant retenue. L'étude a été effectuée sur des solutions de concentration en naphthalène de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en utilisant 0,003, 0,002 et 0,001 g d'argile anionique LDH et les mêmes quantités d'argile anionique LDH fonctionnalisée avec la β -cyclodextrine. Les résultats sont présentés dans la Figure 9.

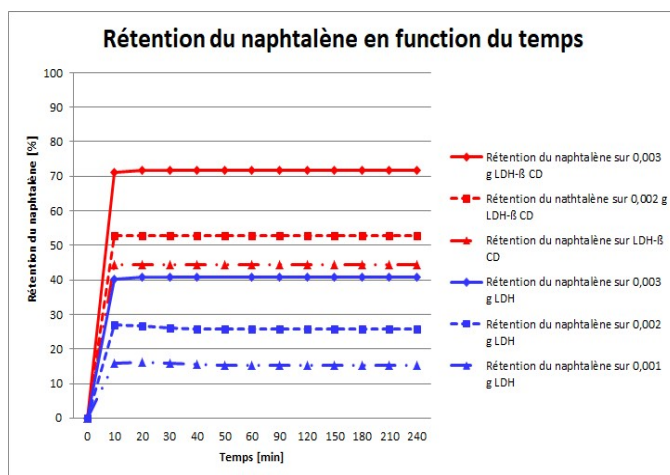


Figure 9. Evolution de la rétention du naphthalène sur LDH et β -CD-LDH en fonction du temps selon la masse d'adsorbant utilisé et à une température de 25°C ; paramètres opératoires: concentration en naphthalène: $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, agitation de $300 \text{ rot}\cdot\text{min}^{-1}$

En étudiant cette figure, on peut voir que la rétention maximale du polluant se situe entre 10 et 20 minutes. Ce phénomène rapide est expliqué par la présence de nombreux sites actifs et libres auxquels le polluant a accès pour s'adsorber. Au-delà de 15-20 minutes, un équilibre adsorption-désorption s'établit et la quantité de naphthalène retenu sur nos matériaux reste constante.

Etude de l'influence du pH

Pour déterminer l'effet du pH, nous avons mis en contact 100 mL de solution contenant le polluant (naphtalène: 30 mg·L⁻¹ d'eau) avec 0,003 g et 0,002 g des deux matériaux adsorbants (LDH et β -CD-LDH) à trois valeurs de pH ($pH = 4$, $pH = 7$ et $pH = 10$). Ces valeurs ont été obtenues par l'addition de NaOH (0,1 N) et de HCl (0,1 N). Nous avons sélectionné ces masses (0,002 et 0,003 g) pour lesquelles nous avons obtenu les meilleurs résultats. Les autres paramètres opératoires sont maintenus constants: régime dynamique (300 rot·min⁻¹), température de 25 °C, durée: 240 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures 10 et 11.

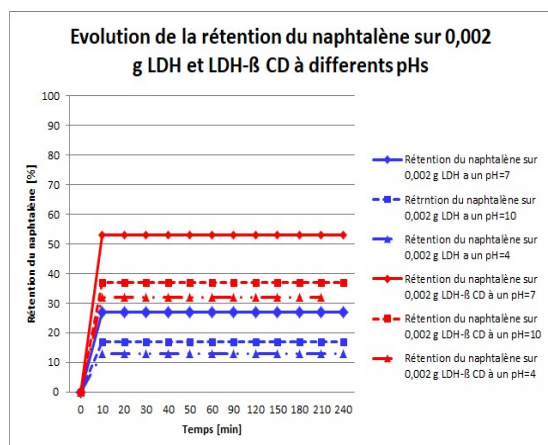


Figure 10. Evolution de la rétention du naphtalène sur 0,002 g LDH et β -CD-LDH à différents pH

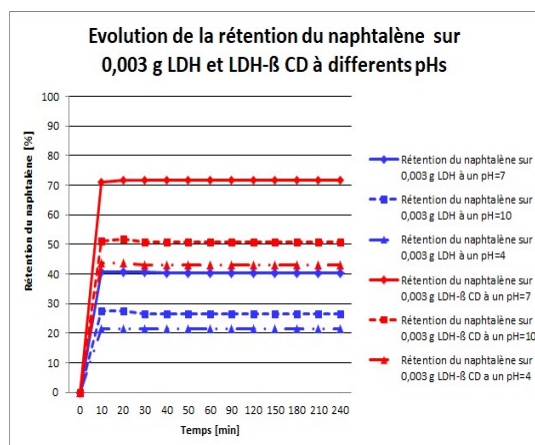


Figure 11. Evolution de la rétention du naphtalène sur 0,003 g LDH et β -CD-LDH à différents pH

On observe que la rétention du naphtalène est la meilleure à un $pH = 7$ tant pour les matériaux de type LDH que pour les matériaux fonctionnalisés avec la β -cyclodextrine.

Etude du mécanisme d'adsorption

Pour évaluer l'efficacité des adsorbants préparés, nous avons étudié l'équilibre d'adsorption du naphtalène en fonction de la concentration à l'équilibre. Les isothermes d'adsorption sont présentées dans la Figure 12. Du point de vue théorique, nous avons essayé de modéliser nos résultats expérimentaux avec les modèles de Langmuir et de Freundlich, modèles empiriques les plus fréquemment utilisés pour l'adsorption. Dans la Figure 12, nous pouvons voir que la quantité adsorbée par le matériau hybride organique-inorganique est visiblement plus élevée que celle retenue par le LDH non fonctionnalisé. C'est la raison pour laquelle nous ne nous sommes intéressés qu'aux isothermes d'adsorption sur le β -CD-LDH.

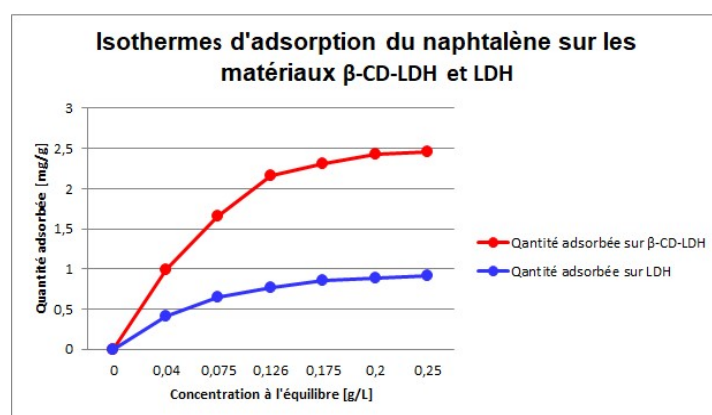


Figure 12. Isothermes d'adsorption pour le naphthalène sur β -CD-LDH et LDH (température de 25 °C, 300 rot·min⁻¹, pH = 7)

Les données expérimentales ont été linéarisées et sont présentées dans les Figures 13 et 14 et comparées aux isothermes de Langmuir et de Freundlich.

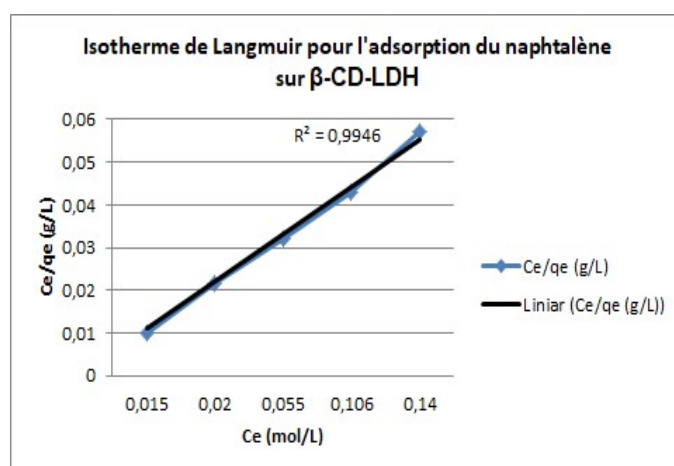


Figure 13. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du naphthalène sur le matériau LDH- β -CD

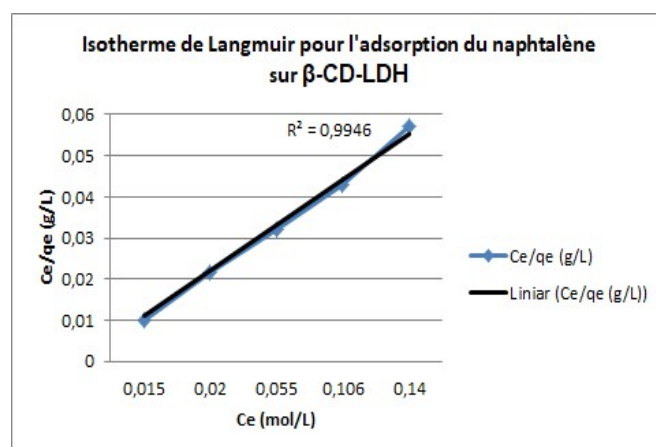


Figure 14. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du naphthalène sur le matériau LDH- β -CD

La valeur plus élevée du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$) pour le modèle de Langmuir indique une meilleure concordance entre ce modèle et les données expérimentales. Il est donc possible d'en conclure que le processus de rétention du naphthalène sur notre matériau résulte d'une adsorption monocouche [40]. Les sites d'adsorption sont presque identiques, et le processus ressemble presque à un processus idéal.

CONCLUSIONS

Les expériences ont conduit aux conclusions suivantes:

- il est possible de fonctionnaliser l'argile anionique avec la β -cyclodextrine pour obtenir un matériau adsorbant organophile. Les espaces entre les feuillets d'argile anionique sont modifiés par l'intercalation dans leurs cavités avec la β -cyclodextrine. Les CDs ont comme propriété intrinsèque la capacité de former des complexes d'inclusion de type «hôte/invité» avec un large éventail de molécules polluantes solides, liquides ou gazeuses.
- le matériau obtenu (β -CD-LDH) est plus performant pour la rétention des polluants organiques polycycliques que l'argile anionique. On observe que dans tous les cas étudiés, la plupart du polluant est adsorbé dans les premières 10 - 20 minutes, grâce aux sites actifs disponibles pour la rétention de molécules polluantes et ce, malgré les quantités très faibles de matériaux adsorbants utilisés.

Au-delà de 20 minutes, un équilibre adsorption-désorption s'établit. Concernant la masse de matériaux, les meilleurs résultats ont été obtenus pour des quantités de 0,003 g LDH et 0,003 g β -CD-LDH pour une solution contenant 30 mg de naphthalène par litre dans l'eau ultra pure. Pour optimiser la quantité adsorbée, il est préférable de travailler à un pH neutre. Le processus de rétention du naphthalène sur notre matériau peut être parfaitement modélisé par une isotherme de Langmuir ce qui signifie que le mécanisme résulte d'une adsorption monocouche avec des sites d'adsorption équivalents.

L'utilisation du naphthalène comme molécule modèle nous a permis de mieux étudier le processus d'adsorption de polluants polycycliques sur des matériaux à base d'argile et également de déterminer les meilleurs paramètres qui peuvent influencer la rétention. Les essais expérimentaux ouvrent une nouvelle voie prometteuse pour réaliser la dépollution de l'eau avec des matériaux hybrides peu coûteux et abondants de type argiles fonctionnalisées avec des substances organiques telles que les cyclodextrines.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Prathna, T.C., Saroj Kumar Sharma, Kennedy, M.: Nanoparticles in house hold level water treatment, An overview, *Separation and Purification Technology*, **2018**, 199, 260-270;
2. Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R.: Treatment technologies for emerging contaminants in water, A review, *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 323, 361-380;
3. Salgot, M., Folch, M.: Waste water treatment and water use, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, **2018**, 2, 64-74;
4. Singh, N.B., Garima Nagpal, Sonal Agrawal, Rachna: Water purification by using adsorbents, *Environmental Technology & Innovation* , **2018**, 11, 187-240;

5. Natarajan, S., Bajaj, H.C., Tayade, R.J.: Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, *Journal of Environmental Sciences*, **2018**, 65, 201-222;
6. Kostić, M., Radović, M., Velinov, N., Najdanović, S., Bojić, A.: Synthesis of mesoporous triple-metal nanosorbent from layered double hydroxide as an efficient new sorbent for removal of dye from water and wastewater, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2018**, 159, 332-34;
7. Conterposito, E., Gianotti, V., Palin, L., Boccaleri, E., Milanese, M.: Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques, *Inorganica Chimica Acta*, **2018**, 470, 36-50;
8. Pagano, C., Marmottini, F., Nocchetti, M., Ramella, D., Perioli, L.: Effects of different milling techniques on the layered double hydroxides final properties, *Applied Clay Science*, **2018**, 151, 124-133;
9. Rouahna, N., Barkat, D., Ouakouak, A., Srasra, E.: Synthesis and characterization of Mg-Al layered double hydroxide intercalated with D2EHPA: Application for copper ions removal from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, 6 (1), 1226-1232;
10. Jiang, L., Liu, J., Zuo, K., Zou, L., Xu, Z.P.: 1. Performance of layered double hydroxides intercalated with acetate as biodegradation carbon source: The effects of metal ions and particle size, *Bioresource Technology*, **2018**, 259, 99-103;
11. Smalenskaite, A., Salak, A.N., Ferreira, M.G.S., Skaudzius, R., Kareiva, A.: Sol - gel synthesis and characterization of hybrid inorganic-organic Tb (III)-terephthalate containing layered double hydroxides, *Optical Materials*, **2018**, 80, 186-196;
12. Geetanjali, M., Barsha D., Sony P.: Layered double hydroxides: A brief review from fundamental application as evolving biomaterials, *Applied Clay Science*, **2018**, 153, 172-186;
13. Lahkale, R., Elhatimi, W., Sadik, R., Bouragba, F.Z., Sabbar, E.: Nitrate intercalated Mg_{1-x}Al_x-Layered Double Hydroxides with different layer charges (x): Preparation, characterization, and study by impedance spectroscopy, *Applied Clay Science*, **2018**, 158, 55-64;
14. Rahman, M.T., Kameda, T., Kumagai, S., Yoshioka, T.: A novel method to delaminate nitrate-intercalated MgAl layered double hydroxides in water and application in heavy metals removal from wastewater, *Chemosphere*, **2018**, 203, 281-290;
15. Deng, L., Zeng, H., Shi, H., Zhang, W., Luo, J. : Sodium dodecyl sulfate intercalated and acryl amide anchored layered double hydroxides: A multifunctional adsorbent for highly efficient removal of Congo Red, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2018**, 521, 172-182;
16. Tran, H.N., Lin, C.C., Woo, S.H., Chao, H.P.: Efficient removal of copper and lead by Mg/Al layered double hydroxides intercalated with organic acid anions: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics, *Applied Clay Science*, **2018**, 154, 17-27;
17. Georgescu, A.-M., Nardou, F., Zichil, V., Nistor, I.D.: Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays, *Applied Clay Science*, **2018**, 152, 44-50;
18. Tahir, M.N., Sennour, R., Arus, V.A.: Metal organo clays with compacted structure for truly physical capture of hydrogen, *Applied Surface Science*, **2018**, 398, 116-124;
19. Ivánová, D., Albert, P., Kavuličová, J.: Nitrate removal from model aqueous solutions and real water by calcined Mg/Al layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, **2018**, 152, 65-72;
20. Chmielarz, L., Rutkowska, M., Kowalczyk, A.: Advances in functionalization of inorganic porous materials for environmental catalysis, *Advances in Inorganic Chemistry*, **2018**, 72, 323-383;
21. Jia, L., Ma, J., Gao, D., Lyu, B., Cheng, L.: Facile preparation approach of nanocomposite based on water-soluble polymer and layered double hydroxides for the enhancement of leather dyeing, *Applied Clay Science*, **2018**, 152, 22-28;
22. Gu, P., Zhang, S., Li, X., Wang, X., Wen, T., Jehan, R., Alsaedi, A., Hayat, T., Wang, X.: Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution, *Environmental Pollution*, **2018**, 240, 493-505;
23. Guo, L., Wu, W., Zhou, Y., Zhang, F., Zeng, R., Zeng, J.: Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review, *Journal of Materials Science & Technology*, **2018**, 34 (9), 1455-1466;
24. Lee, S.H., Tanaka, M., Takahashi, Y., Kim, K.W.: Enhanced adsorption of arsenate and antimonate by calcined Mg/Al layered double hydroxide: Investigation of comparative adsorption mechanism by surface characterization, *Chemosphere*, **2018**, 211, 903-911;
25. Lupa, L., Cochechi, L., Pode, R., Hulka, I. : Phenol adsorption using Aliquat 336 functionalized Zn-Al layered double hydroxide, *Separation and Purification Technology*, **2018**, 196, 82-95;

26. Hu, M., Yan, X., Hu, X., Feng, R., Zhou, M.: High-capacity adsorption of benzotriazole from aqueous solution by calcined Zn-Al layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2018**, 540, 207-214;
27. Ali, J., Wang, H., Ifthikar, J., Khan, A., Chen, Z.: Efficient, stable and selective adsorption of heavy metals by thio-functionalized layered double hydroxide in diverse types of water, *Chemical Engineering Journal*, **2018**, 332, 387-397;
28. Seftel, E.M., Ciocarlan, R.G., Michielsen, B., Meynen, V., Cool, P.: Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, **2018**, 165, 234-246;
29. Li, Y., Bi, H.Y., Mao, X.M., Liang, Y.Q., Li, H.: Adsorption behavior and mechanism of core-shell magnetic rhamnolipid-layered double hydroxide nanohybrid for phenolic compounds from heavy metal-phenolic pollutants, *Applied Clay Science*, **2018**, 162, 230-238;
30. Zubair, M., Daud, M., McKay, G., Shehzad, F., Al-Harhi, M.A.: Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation, *Applied Clay Science*, **2017**, 143, 279-292;
31. Yu, S., Wang, X., Chen, Z., Wang, J., Wang, S., Hayat, T., Wang, X.: Layered double hydroxide intercalated with aromatic acid anions for the efficient capture of aniline from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, **2017**, 321, 111-120;
32. Sepehr, M.N., Al-Musawi, T.J., Ghahramani, E., Kazemian, H., Zarrabi, M.: Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution, *Arabian Journal of Chemistry*, **2017**, 10, 611-623;
33. Li, L., Gu, Z., Gu, W., Liu, J., Xu, Z.P., "Efficient drug delivery using SiO₂-layered double hydroxide nanocomposites", *Journal Colloid Interface Science*, **2016**, 470, 47-55
34. Yang, C., Liao, L., Lv, G., Wu, L., Li, Z. : Synthesis and characterization of Mn intercalated Mg-Al hydrotalcite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2016**, 479, 115-120;
35. Osagie, E.I., Owabor, C.N.: Adsorption of Naphthalene on Clay and Sandy Soil from Aqueous Solution, *Advances in Chemical Engineering and Science*, **2015**, 5, 345-351;
36. Molea, A., Popescu, V., Popescu, G.L., Chiver, E.: Studiul capacității de adsorbție și a activității fotocatalitice ale nanoparticulelor de dioxid de titan, *Ingineria Mediului și Antreprenoriatul Dezvoltării Durabile*, **2015**, 4 (2), 13-24;
37. Wiyantokoa, B., Kurniawatia, P., Purbaningtiasa, T.E., Is Fatimahb: Synthesis and characterization of hydrotalcite at different Mg/Al molar ratios, *Procedia Chemistry*, **2015**, 17, 21-26;
38. Marquick, A.L., Montero, J.L., Lebrun, A., Barragan-Montero, V.: Straightforward synthesis towards mono and bis-phosphonic acid functionalised β -cyclodextrins, *Tetrahedron*, **2015**, 10, 71, 1616-1621
39. Kang, N.J., Wang, D.Y.: A green functional nanohybrid: preparation, characterization and properties of a β -cyclodextrin based functional layered double hydroxide, A green functional nanohybrid: preparation, characterization and properties of a β -cyclodextrin based functional layered double hydroxide, *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 37, 316-321;
40. Anbia, M., Moradi, S.E.: Adsorption of naphthalene-derived compounds from water by chemically oxidized nanoporous carbon, *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 148, 452-458;
41. Arus, V.A., Jinescu, G., Nistor, I.D.: Preparation and characterization of anionic clays used as kinetic modifiers in lactic fermentation, *Revista de Chimie*, **2010**, 61 (11), 1100-1104;
42. Guo, X., Zhang, F., Peng, Q., Xu, S., Lei, X., Evans, D.G., Duan, X.: Layered double hydroxide/eggshell membrane: An inorganic biocomposite membrane as an efficient adsorbent for Cr (VI) removal, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 166, 81-87;
43. Anbia, M., Moradi, S.E.: Removal of naphthalene from petrochemical waste water streams using carbon nanoporous adsorbent, *Applied Surface Science*, **2009**, 255, 5041-5047;
44. Cabal, B., Ania, C.O., Parra, J.B., Pis, J.J.: Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media, *Chemosphere*, **2009**, 76, 433-438;
45. Zaharia, C.: *Legislația privind Protecția Mediului*, Editura Politehnică, Iași, **2008**;
46. Goh, K.H., Lim, T.T., Dong, Z.: Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions, A review, *Water Research*, **2008**, 42, 1343-1368;
47. Kannan, S.: Catalytic applications of hydrotalcite like materials and their derived forms, *Catalysis Surveys from Asia*, **2006**, 10, 117-137;
48. Lee, S.Y., Kim, S.J.: Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite, *Applied Clay Science*, **2002**, 22, 55-63;

49. Vaccari, A.: Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today*, **1998**, **41** (1-3), 53-71;
50. Polihroniade, Al.: Absorbția-Adsorbția, Editura Tehnica, Bucuresti, **1967**.