

Rezumat

asupra tezei de doctorat intitulată

„Materiale avansate utilizate ca adsorbanți pentru eliminarea unor poluanți din ape reziduale”

elaborată de ing. Georgeta Mihoc

Teza de doctorat se înscrie într-un domeniu de maxim interes și anume cel al protecției mediului, respectiv eliminarea unor poluanți din ape reziduale. Abordarea acestei teme este cu totul justificată având în vedere deteriorarea rapidă a calității apei ca urmare a poluării și legislația din ce în ce mai strictă în domeniu. Scopul tezei constă în sinteza unor materiale adsorbante avansate, cu proprietăți dirijate, care să prezinte o capacitate de adsorbție ridicată, să fie prietenoase și sigure pentru mediul înconjurător, să poată fi reutilizate, să implice costuri scăzute și posibilitate de utilizare la scară largă, pentru purificarea unor volume mari de apă.

Teza de doctorat este structurată în 7 capitole, se extinde pe 174 pagini și conține 233 de referințe bibliografice. În primele două capitole este sintetizat studiul de literatură, iar în următoarele cinci capitole sunt prezentate rezultatele experimentale, concluziile și contribuțiile originale ale tezei.

Capitolul 1 – intitulat **Poluarea apei** face referire la motivația alegerii temei de cercetare și prezintă un amplu studiu de literatură privind poluarea apei, clasificare poluanților, efectele poluării asupra mediului și sănătății, cele mai importante metode utilizate pentru eliminarea poluanților din ape reziduale și o clasificare a materialelor adsorbante utilizate.

Capitolul 2 – este dedicat procesului de **Adsorbție** și prezintă factorii ce influențează procesul de adsorbție, principalele izoterme ce descriu procesul de adsorbție, considerații cinetice și termodinamice.

În **Capitolul 3** intitulat **“Sinteza, caracterizarea și testarea unor polimeri ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase”**, doctoranda prezintă rezultatele obținute la testarea unor noi adsorbanți polimeri pentru îndepărtarea fenolului și a p-clorfenolului (PCP) din soluții apoase.

Cei doi adsorbanți, ce nu au mai fost menționați în literatură, s-au obținut prin funcționalizarea copolimerului stiren-divinilbenzen cu grupări amino-fosfinice (P1) și

respectiv cu grupări carboxilice (P2) iar capacitatea lor de adsorbție a fost comparată cu cea a adsorbantului XAD-4 (copolimer stiren divinilbenzen nefuncționalizat) unul dintre cei mai utilizați adsorbanți, pentru îndepărtarea poluanților fenolici din apele uzate.

Polimerii au fost caracterizați prin metodele cele mai adecvate și moderne și anume: spectroscopia FTIR, analiza termogravimetrică, analiza elementară, suprafața specifică și distribuția porilor.

Studiile de adsorbție efectuate au demonstrat că prin creșterea concentrației inițiale, crește cantitatea adsorbită de fenol respectiv p-clorfenol și de asemenea crește timpul necesar stabilirii echilibrului. Studiile cinetice au indicat faptul că adsorbția fenolului și a p-clorfenolului pe adsorbanții P1, P2 și XAD-4 urmează modelul de pseudo-ordin doi iar izotermele care descriu cel mai bine procesul de adsorbție sunt modelul Freundlich în cazul polimerului P1 și respective modelul Langmuir în cazul polimerului P2 și XAD-4.

S-a demonstrat că polimerul P2, funcționalizat cu grupări carboxilice a prezentat cea mai bună capacitate de adsorbție, ce poate fi atribuită grupărilor carboxil, ce prezintă o afinitate bună în formarea legăturilor de hidrogen cu grupările hidroxil ale fenolului și p-clorfenolului. Capacitatea de adsorbție inferioară față de fenol și p-clorfenol a polimerului P1 comparativ cu P2 și XAD-4 poate fi explicată prin împiedecările sterice determinate de grupările voluminoase amino-fosfinice grefate pe polimerul P1.

S-a demonstrat capacitatea de adsorbție mai bună pentru p-clorfenol decât pentru fenol a polimerilor P2 și XAD-4, fapt explicat prin solubilitatea și valoarea pKa mai scăzute ale p-clorfenolului comparativ cu fenolul.

Rezultatele acestui studiu au demonstrat posibilitatea de a crește cantitatea de fenol și p-clorfenol adsorbită printr-o funcționalizare dirijată a suprafeței adsorbantului polimeric ceea ce sugerează o potențială aplicarea la scară largă a polimerului P2 pentru îndepărtarea poluanților fenolici din apele uzate.

Capitolul 4 – intitulat “Sinteza prin metoda combustiei, caracterizarea și testarea unor oxizi de fier ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a PCP din soluții apoase” prezintă rezultatele obținute în sinteza unor nanopudre magnetice prin metoda combustiei, o nouă metodă ce nu este menționată în literatură și care permite obținerea directă a unor particule magnetice acoperite cu unele resturi organice care îmbunătățesc capacitatea de adsorbție.

Deoarece metoda combustiei prezintă marele avantaj de-a putea influența compoziția fazală, morfologia și reactivitatea pudrelor sintetizate prin modificarea condițiilor de sinteză, determinările experimentale au urmărit studiul influenței atmosferei de lucru, a naturii și cantității de combustibil utilizat asupra capacității de adsorbție a acestora.

S-a stabilit că atmosfera de lucru are o influență majoră asupra compoziției fazale a produșilor rezultați prin reacție de combustie; astfel, lucrând în aer, produsul final al reacției a fost α -Fe₂O₃ iar lucrând în atmosferă controlată (în absența aerului), produsul final al reacției a fost Fe₃O₄.

S-a demonstrat că lucrând în absența aerului folosind drept combustibil, acid oxalic, acid tartric, acid citric și glucoză, faza unică rezultată din reacția de combustie a fost Fe₃O₄.

De asemenea s-a evidențiat că reacția de combustie condusă în atmosferă controlată permite obținerea directă de particule magnetice acoperite cu unele reziduuri organice rezultate prin degradarea combustibilului în timpul procesului de combustie iar cantitatea de reziduu organic de pe particulele magnetice depinde esențial de natura combustibilului și de raportul stoichiometric combustibil:azotat de fier utilizat.

Studiile de adsorbție au demonstrat că, capacitatea de adsorbție crește cu creșterea cantității de reziduu organic de pe suprafața particulei magnetice.

Capacitatea de adsorbție mai bună a adsorbantului rezultat prin utilizarea acidului tartric drept combustibil (atât pentru fenol și pentru PCP), comparativ cu adsorbantul obținut prin utilizarea acidului oxalic drept combustibil poate fi explicată prin suprafața specifică mai mare și prin prezența pe suprafața acestuia a unor reziduuri organice ce nu au fost evidențiate în cazul utilizării acidului oxalic drept combustibil. Îmbunătățirea capacității de adsorbție prin creșterea conținutului de carbon de pe suprafața pulberii magnetice a fost evidențiată în cazul utilizării glucozei drept combustibil (adsorbantul notat MNM) folosind un raport molar azotat: combustibil-1:2.

Rezultatele obținute au demonstrat că reacția de combustie condusă în atmosferă controlată permite obținerea într-o singură etapă a unor particule magnetice acoperite cu reziduuri organice, particule ce pot fi utilizate ca adsorbanți a căror capacitate de adsorbție poate fi considerabil îmbunătățită prin alegerea convenabilă a combustibilului și a raportului molar combustibil:azotat de fier.

Comparativ cu alți adsorbanti, utilizarea oxizilor de fier cu proprietăți magnetice prezintă marele avantaj al separării ușoare din soluție apoasă cu ajutorul unui magnet, posibilitatea de regenerare și reutilizare în mai multe cicluri adsorbție-desorbție, stabilitate chimică, costuri reduse, iar adsorbantul uzat se poate valorifica fără probleme, de exemplu prin înglobarea în matrici vitroase.

În **Capitolul 5** – intitulat **“Sinteza prin metoda combustiei, caracterizarea și testarea unor compozite carbon-nanoparticule magnetice ca adsorbanti pentru eliminarea fenolului și a PCP din soluții apoase”** sunt prezentate investigațiile privind obținerea de adsorbanti care să combine capacitatea foarte bună de adsorbție a materialelor pe bază de carbon cu proprietățile magnetice ale oxizilor de fier.

Spre deosebire de tehnicile indicate în literatură, care presupun de obicei mai multe etape sau impun condiții severe și materii prime toxice sau scumpe, în acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în sinteza pentru prima dată a unor compozite magnetită/cărbune folosind o nouă tehnică a reacției de combustie, care este simplă, într-o singură etapă și eficientă.

Având în vedere puținele raportări ale literaturii de specialitate privind înlăturarea magnetică a fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase, aceștia au fost utilizați ca model de poluanți.

S-a demonstrat că proprietățile nanocompozitelor magnetită/cărbune pot fi reglate în mod corespunzător, folosind rapoarte diferite de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /cărbune activ astfel, scăzând raportul magnetită/cărbune de la 1/1 la 1/10, magnetizația de saturație a scăzut de la 34,1 la 7,8 emu g^{-1} . În același timp, aria suprafeței BET a nanocompozitelor a crescut de la 360 până la 814 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Studiile de adsorbție au demonstrat că eficiența de îndepărtare a fenolului și a PCP a crescut cu creșterea conținutului de carbon. Pentru o masă de adsorbant de 2 g L^{-1} , nanocompozitele au prezentat o eficiență de îndepărtare variind între 89-98 % pentru p-clorfenol. Pentru aceeași masă de adsorbant, eficiența de îndepărtare a fenolului a variat de la 59 la 91 %.

Combinația unică între capacitatea sporită de adsorbție (datorată cărbunelui activ), capacitatea de separare excelentă (datorată prezenței magnetitei) și intervalul de timp scurt pentru atingerea echilibrului (≈ 40 minute), indică faptul că nanocompozitele

magnetită/cărbune preparate prin metoda combustiei, sunt materiale adsorbante excelente, cu un mare potențial de epurare a apelor uzate la scară industrială.

În **Capitolul 6**, intitulat “**Adsorbția ionilor de Cu^{2+} pe o nanopudră de magnetită stabilizată cu acid acrilic, obținută prin metoda coprecipitării**” sunt prezentate rezultatele obținute în sinteza într-o singură etapă, a magnetitei (Fe_3O_4) stabilizată cu acid acrilic, caracterizarea și testarea pentru îndepărtarea ionilor de Cu^{2+} din soluții apoase.

În scopul eficientizării procesului de eliminare a ionilor de Cu^{2+} din soluții apoase, s-a studiat efectul unor parametri cum sunt: concentrația inițială a sorbitului, timpul de contact și valoarea pH-ului asupra procesului de adsorbție.

Rezultatele obținute demonstrează influența puternică a pH-ului asupra capacității de adsorbție, aceasta crescând semnificativ prin creșterea pH-ului.

Procesul de adsorbție este foarte rapid, cea mai mare cantitate de ioni Cu^{2+} fiind adsorbită în primele 60 minute iar stabilitatea adsorbantului este foarte bună, fapt demonstrat de concentrația neglijabilă de ioni de fier eliberați în soluție.

Studiile cinetice au indicat faptul că adsorbția ionilor Cu^{2+} pe nanopudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic se desfășoară după o cinetică de pseudo-ordin doi iar izoterma care descrie cel mai bine procesul de adsorbție corespunde ecuației Freundlich, indicând natura heterogenă a suprafeței adsorbantului.

Investigațiile privind mecanismul de adsorbție au stabilit că acesta implică forțe de atracție electrostatice între ionii Cu^{2+} și suprafața adsorbantului.

Nanopudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic prezintă atât capacitate de adsorbție ridicată cât și avantajul separării ușoare a fazelor cu ajutorul unui magnet, caracteristici care o recomandă ca posibil viitor adsorbant ce poate fi utilizat la scară largă pentru eliminarea ionilor Cu^{2+} din ape reziduale.

În **Capitolul 7** sunt sintetizate atât concluziile generale cât și contribuțiile originale

Dintre cele mai importante contribuțiile originale ale tezei se remarcă:

- ✓ Sinteza a doi noi adsorbanți polimeri, ce nu au mai fost menționați în literatură, prin funcționalizarea copolimerului stiren-divinilbenzen cu grupări amino-fosfinice și respectiv cu grupări carboxilice.
- ✓ Îmbunătățirea capacității de adsorbție a unor polimeri prin funcționalizarea dirijată a acestora, în scopul asigurării unor interacțiuni cât mai puternice între adsorbant și adsorbit.

- ✓ S-au sintetizat adsorbanți cu proprietăți magnetice prin metoda combustiei, o metodă simplă, economică, și prietenoasă cu mediul, ce nu a mai fost menționată în literatură.
- ✓ S-a stabilit că reacția de combustie condusă în atmosferă controlată permite obținerea directă de particule magnetice acoperite cu unele reziduuri organice rezultate prin degradarea combustibilului în timpul procesului de combustie iar cantitatea de reziduu organic depinde esențial de natura combustibilului și de raportul stoichiometric combustibil:azotat de fier utilizat.
- ✓ S-a demonstrat că prin alegerea corespunzătoare a naturii combustibilului și a raportului molar combustibil:azotat de fier, se pot obține pudre magnetice ce pot fi utilizate ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase, care prezintă atât o capacitate mare de adsorbție cât și marele avantaj al separării ușoare din soluție apoasă, cu ajutorul unui magnet.
- ✓ S-a dezvoltat o nouă metodă de obținere a unor compozite magnetită/cărbune folosind o nouă tehnică a reacției de combustie care, spre deosebire de metodele prezentate în literatură ce presupun de obicei mai multe etape sau impun condiții severe și materii prime toxice sau scumpe, este simplă, într-o singură etapă și eficientă.
- ✓ S-a demonstrat că proprietățile magnetice și texturale ale nanocompozitelor magnetită/cărbune obținute pot fi dirijate folosind rapoarte diferite de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /cărbune activ.
- ✓ S-a demonstrat posibilitatea utilizării nanocompozitelor magnetită/cărbune ca și adsorbanți; studiile de adsorbție au evidențiat că eficiența de îndepărtare a fenolului și a PCP a crescut continuu cu creșterea conținutului de cărbune din probe iar la un raport magnetită/cărbune de 1/10, eficiența de îndepărtare a celor doi poluanți a fost foarte apropiată de cea a cărbunelui activ.
- ✓ Obținerea directă, într-o singură etapă, a magnetitei stabilizate cu acid acrilic ce s-a dovedit a fi un adsorbant eficient pentru eliminarea ionilor de Cu^{2+} din soluții apoase.
- ✓ S-au stabilit factorii ce influențează procesele de adsorbție studiate, mecanismul, cinetica și izotermele de adsorbție.