

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT CU TITLUL

NOI TIPURI DE MATERIALE AVANSATE OBȚINUTE PRIN MODIFICAREA CHIMICĂ A UNOR MATRICI POLIMERE ȘI EVALUAREA PERFORMANȚELOR LOR ÎN CALITATE DE ADSORBANȚI

Elaborată de: ing. Radu Ovidiu Ardelean

Fenolul a atrăs foarte mult atenția publicului datorită prezenței sale în apele subterane, în râuri și în apa de băut. Chiar și în concentrație mică, fenolul determină toxicitate și miros neplăcut al apei. Aceasta se datorează reactivității sale cu clorul și nitrați din sol, formând clorofenol și respectiv, nitrofenol. Majoritatea țărilor impun o concentrație maximă permisă de fenol în apele uzate mai mică de 1 ppm. Expunerea oamenilor și animalelor la fenoli și la compușii derivați ai acestora poate provoca afecțiuni ale ficatului și rinichilor, tulburări ale sistemului nervos central, diaree și eliminare de urină închisă la culoare. Din acest motiv este necesar să se dezvolte metode care să permită detectarea, determinarea cantitativă și eliminarea fenolilor din apele uzate.

O alimentare cu apă sustenabilă reprezintă o necesitate stringentă în prezent. Pe lângă cantitățile de apă necesare în agricultură, calitatea apei este fundamentală pentru viața omului și pentru întregul sistem ecologic al planetei. Printre mareea varietate de probleme legate de apă, reducerea poluării este o problemă majoră. Tratamentele aplicate apei sunt cel mai adesea bazate pe procese biologice care sunt în prezent utilizate în mod convenabil în toate țările dezvoltate. Principala problemă rămasă se referă la compușii ne-biodegradabili care provin cel mai adesea din activități industriale sau agricole. În afară de metalele grele dizolvate, care sunt foarte dăunătoare, majoritatea acestor poluanți sunt organici și pot fi foarte periculoși pentru sănătatea omului.

În această situație, ar trebui implementate alte procese, înainte sau după tratamentele biologice, în funcție de toxicitate, pentru microorganismele ce realizează tratamente biologice și în funcție de concentrațiile poluanților ne-biodegradabili.

Pentru tratarea apelor uzate ce conțin fenoli există mai multe metode convenționale, printre care se numără osmoza inversă, procesele anaerobice, aplicații combinate ale proceselor de flotație și coagulare, decolorare și oxidare, extragere cu solvenți, etc. Printre metodele folosite în tratarea apelor uzate fenolice, procesul de „adsorbție” este considerat mai bun datorită simplității sale, ușurinței de utilizare și confortului pe care îl oferă.

Prețul de cost ridicat al substraturilor adsorbante, în principal al cărbunelui activ folosit pe scară largă ca adsorbant al derivaților fenolici și al cationilor de metale grele din apele uzate, precum și epuizarea materiilor prime din care se obține acesta, a determinat orientarea cercetărilor spre găsirea de noi materiale adsorbante mai ieftine și mai performante.

Scopul principal al aceastei teze de doctorat este obținerea unor materiale polimerice avansate, cu costuri cat mai reduse, care să poată fi folosite ca adsorbanți precum și găsirea unor metode pentru diminuarea concentrației fenolului și a derivaților acestuia din ape reziduale cu conținut de derivați fenolici care depășește concentrația maximă admisă de normativele europene și internaționale. Un al doilea obiectiv al cercetărilor experimentale a fost studiul posibilității de utilizare a unor matrici polimere funcționalizate prin reacții polimer analoge de introducere a unor grupări pendante conținând fosfor, cu funcționalitate omologă schimbătorilor de ioni sau comportare de agenți de chelatizare, pentru îndepărțarea unor ioni metalici care determină o toxicitate ridicată a apelor.

Teza de doctorat cuprinde 6 capitole, din care capitolul 1 prezintă un amplu studiu de literatură iar capitolele 2, 3, 4, 5 și 6 cuprind cercetări originale.

Capitolul 1 prezintă un studiu de literatură referitor la proprietățile compușilor macromoleculari, la metode de funcționalizare ale polimerilor cu grupări pendante ale fosforului, precum și studiul proceselor de adsorbție. De asemenea sunt prezentate principalele proprietăți ale polimerilor, din perspectiva utilizării lor în calitate de adsorbanți: proprietăți fizice ale polimerilor și copolimerilor (capacitatea calorică, conductibilitatea termică, dilatarea termică, efectul temperaturilor înalte sau joase, solubilitatea, deformarea, etc.). În continuare, sunt prezentate metodele de modificare chimică a polimerilor prin reacții de funcționalizare cu grupări pendante conținând fosfor, cuprinzând următoarele: funcționalizarea prin reacții Friedel–Crafts, obținerea polimerilor fosfonați pornind de la polimeri halogenăți, obținerea polimerilor fosfinați pornind de la polimeri metalați, obținerea polimerilor cu fosfor pornind de la polimeri funcționalizați cu grupări hidroxil, obținerea polimerilor fosfinați prin reacții de polimerizare sau copolimerizare și obținerea polimerilor funcționalizați cu fosfor prin reacții de policondensare.

În continuare sunt prezentate cîteva date relevante privind procesele de adsorbție: descrierea principală a proceselor de adsorbție fizică și chimică, identificarea și sistematizarea din literatura de specialitate a principalilor factori care influențează adsorbția fenolului și derivaților săi (Interacțiuni de tip π-π, formarea complecșilor donor-acceptor de electroni, adsorbția ireversibilă, Influența naturii adsorbătului, efectul substituenților donori/acceptori de electroni, solubilitatea adsorbătului, hidrofobicitatea/hidrofilicitatea adsorbătului, pH-ul, temperatura, tăria ionică, adsorbția competitivă). Sunt de asemenea prezențați cei mai utilizati adsorbanți pentru retinerea de fenol și derivați ai acestuia, studiați în literatura de specialitate: cărbune activ, materiale de proveniență naturală, adsorbanți polimerici sintetici precum și principalele concluzii rezultate la utilizarea acestora.

În capitolul 1 sunt prezentate de asemenea principalele tipuri de izoterme de adsorbție utilizate practic și aplicabilitatea acestora.

Capitolul 2 prezintă caracterizarea unor adsorbanți de tip stiren 6,7% divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip aminofosfonat. Acești adsorbanți au fost testați pentru adsorbția fenolului, 2,3-dimetilfenolului și 2,4,6-trimetilfenolului din soluții apoase. A fost studiată influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacitatii de adsorbție corespunzătoare celor 4 adsorbanți. De asemenea, s-a efectuat un amplu studiu termodinamic al procesului de adsorbție folosind 3 tipuri de izoterme de adsorbție: Langmuir, Freundlich și Redlich-Peterson și s-au determinat valorile parametrilor termodinamici de activare. Procesul de adsorbție a fost caracterizat și din punct de vedere cinetic aplicând modelele cinetice de pseud-ordin 1 și pseudo-ordin 2. Studiile de adsorbție

au fost efectuate la 4 temperaturi: 293 K, 298 K, 303 K și 308 K, într-o baie de termostatare cu agitare, de tip Julabo SW22 (precizie de menținere a temperaturii de +/- 0,2 K). Concentrația reziduală de fenol, 2,3-dimetilfenol (2,3-DMF) și respectiv 2,4,6-trimetil-fenol (TMF) din soluție a fost determinată spectrofotometric, pe un spectrofotometru de tip Shimadzu UVmini 1240. Pe baza concentrației reziduale de derivat fenolic, măsurată din oră în oră, timp de 24 de ore a fost calculată capacitatea de adsorbție pe adsorbanții polimeri utilizați.

Sunt prezentate în detaliu metodele de studiu a proceselor de adsorbție-desorbție de echilibru utilizând izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Redlich-Peterson, izotermele cele mai frecvent utilizate în literatura de specialitate pentru procese similare.

Studiul cinetic al proceselor de adsorbție a fost realizat utilizând ecuațiile cinetice cunoscute din literatura de specialitate ale proceselor de pseudo-ordin 1 (ecuațiile Lagergren) și respectiv de pseudo-ordin 2 (ecuațiile Ho-McKay).

În vederea identificării capacitații de adsorbție a copolimerului sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat, folosit ca polimer sursă supus reacțiilor ulterioare de funcționalizare, a fost studiată comportarea ca adsorbant față de derivați fenolici (Fenol, 2,3-DMF și respectiv TMF) din soluții apoase. Rezultatele experimentale au indicat faptul că matricea polimeră sursă, copolimerul clorometilat, nu prezintă o capacitate de adsorbție semnificativă față de derivați fenolici studiați, valorile maxime ale capacitații de adsorbție fiind de 0,057 mmoli/g copolimer pentru fenol, 0,070 mmoli/g copolimer pentru 2,3-DMF și respectiv 0,083 mmoli/g copolimer pentru TMF. Se concluzionează că simpla adsorbție fizică are o importanță nesemnificativă.

Suporturile polimere funcționalizate utilizate ca adsorbanți au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleaj SEM utilizând un microscop electronic de baleaj, de tipul QUANTA FEG 250. Prin imagistică SEM s-a constatat că diametrele perelilor, au dimensiuni variabile cuprinse între 390 și 800 μm .

Prin spectrometrie EDX, pe un microscop electronic cu baleaj, de tipul QUANTA FEG 250 a fost confirmată prezența fosforului și azotului în structura adsorbanților studiați.

Studiul adsorbției fenolului și derivațiilor fenolici studiați (2,3-DMF și TMF) pe adsorbanti funcționalizati cu grupări de tip amino-fosfonat a fost efectuat prin determinarea experimentală a concentrației reziduale de derivat fenolic în soluția apoasă, ca funcție de timp și respectiv a capacitații de adsorbție a derivațiilor fenolici pe cele 4 tipuri de adsorbanți polimeri modificați chimic prin reacții de funcționalizare.

În Capitolul 3 sunt prezentate rezultatele originale obținute în obținerea unei noi serii de adsorbanți polimeri funcționalizați. În vederea testării în calitate de adsorbanți pentru eliminarea fenolului și derivațiilor fenolici din soluții apoase a fost investigată funcționalizarea unor copolimeri sursă stiren-divinilbenzen clorometilați, materiale standard din producția unor rășini schimbătoare de ioni, prin introducerea la același centru activ a unor grupări de tip acid amino-fosfonic. Reacția de funcționalizare a cuprins două etape: în prima etapă a fost realizată funcționalizarea unui copolimer stiren-6,7%divinilebenzen clorometilat prin reacție cu o-, m- și respectiv p-hidroxi-benzaldehidă iar în etapa a doua copolimerul funcționalizat cu grupări aldehidice aromatice a fost supus reacției cu i-propilamină și acid fosfonic pentru introducerea de grupări pendante de tip acid amino-fosfonic.

Au fost obținute astfel, 3 tipuri de noi adsorbanți polimeri. Pentru confirmarea introducerii grupărilor funcționale în structura copolimerului funcționalizat au fost efectuate spectrele FT-IR, în pastile de KBr, utilizând un spectrofotometru FT-IR Shimadzu IR Prestige-21.

Comportarea termică a polimerilor a fost investigată prin analiza termică diferențială (TG-DTA) pe un echipament Mettler-Toledo TGA/SDTA 851-LF1100, în intervalul de temperatură 25-900 °C, la o viteză de încălzire de 10 °C/min, în atmosferă de azot. Se confirmă faptul că produsele din această clasă prezintă stabilitate termică până la temperaturi de 200-250 °C, fiind adecvate pentru utilizarea în calitate de adsorbanți solizi în aplicații de interes practic.

Capitolul 4 prezintă obținerea și caracterizarea nei noi clase de matrice polimere funcționalizate cu grupări funcționale de tip olefinic și evaluarea performanțelor produselor obținute în calitate de adsorbanți pentru fenol și derivați substituiți ai acestuia: 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF și p-NF din soluții apoase.

Au fost obținute două serii de adsorbanți polimeri pornind de la copolimerul sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat: prima serie de derivați a fost obținută prin reacție cu 2-hidroxi-benzaldehidă și respectiv 4-hidroxi benzaldehidă obținând derivați formilați la nivelul nucleelor aromatice grefate prin punți eterice și o a doua serie, formilată direct la nucleele aromatice ale copolimerului sursă. Cele două serii de intermediari polimeri au fost funcționalizați cu grupări olefinice prin reacții Wittig în cataliză prin transfer interfazic.

Matricile polimere funcționalizate utilizate ca adsorbanți au fost caracterizate prim microscopie electronică de baleaj, SEM, pentru determinarea dimensiunilor perelor și prin EDX.

Studiul adsorbției fenolului și derivaților fenolici studiați pe matricile polimere funcționalizate cu grupări de tip olefinic a fost efectuat prin determinarea experimentală a concentrației reziduale de derivat fenolic în soluția apoasă ca funcție de timp și respectiv a capacitații de adsorbție a derivaților fenolici pe cele 3 tipuri de adsorbanți polimeri modificați chimic prin reacții polimer analoge de funcționalizare: P-SA-OL-p, P-SA-OL-o și respectiv P-OL-p. Studiile experimentale au fost conduse la temperatură de 298 K.

În Capitolul 5 se prezintă sinteza prin funcționalizare cu grupări de tip acid aminofosfinic și grupări de tip acid aminofosfonic a 4 noi tipuri de adsorbanți de tip gel, pornind de la stiren-1% divinilbenzen. Au fost sintetizați de asemenea, 2 adsorbanți macroporoși prin funcționalizare cu grupări de tip acid aminofosfonic, pornind de la stiren-15%divinilbenzen. Toți cei 6 adsorbanți au fost testați în vederea eliminării ionilor metalici de Cu(II) și Ni(II) din soluții apoase. În cadrul acestuui studiu s-a urmărit stabilirea influenței timpului de contact, cât și a capacitații maxime de adsorbție a ionilor metalici din soluție, efectuându-se studii cinetice și termodinamice asupra procesului de adsorbție..

Produsele au fost caracterizate prin spectrofotometrie FT-IR, Spectre EDX și termografie diferențială (TG-DTA).

Principalele concluzii ale tezei de doctorat sunt:

Prin contribuții originale ale prezentei teze de doctorat au fost preparate **6 noi tipuri de materiale avansate** de tipul matricilor polimere pe bază de copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip acid-amino fosfonic și respectiv cu grupări olefinice și au fost testați ca adsorbanți pentru îndepărarea fenolului și a derivaților alchilați ai acestuia din soluții apoase. Au mai

fost testați în privința evaluării performanțelor ca materiele adsorbante pentru adsorbția fenolului și a derivaților acestuia, alți **4 adsorbanți polimeri funcționalizați** cu grupări de tip aminofosfonat.

S-a demonstrat că toți copolimerii studiați sunt eficienți pentru îndepărțarea derivaților fenolici din soluții apoase, eficiența fiind mai ridicată în cazul derivaților fenolici substituiți decât în cazul fenolului, posibil datorită prezenței grupărilor metilice, substituenți cu efect inductiv respingător de electroni care modifică polaritatea grupării OH fenolice, favorizând procesul de adsorbție și/sau datorită solubilității mai scăzute a derivaților substituiți cu grupări metil.

Se constată că suporturile polimere funcționalizate testate sunt mult mai eficiente în procesul de separare a derivaților fenolici comparativ cu copolimerul sursă stiren-divinilbenzen clorometilat supus reacțiilor ulterioare polimer-analoge de funcționalizare, ceea ce confirmă faptul ca prin funcționalizare se pot obține materiale avansate, cu calități adsorbante superioare. Toți adsorbanții polimeri modificați prin funcționalizare cu grupări aminofosfonat prezintă capacitați de adsorbție la echilibru de 3-4 ori mari decât copolimerul sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat

Viteza procesului de adsorbție este mare în primele 4 ore, timp în care se atinge peste 70% din capacitatea maximă de adsorbție fată de fenol, 2,3-DMF și respectiv TMF. Deoarece procesul de adsorbție decurge rapid, acești polimeri funcționalizați pot fi folosiți în separarea fenolilor și derivaților substituiți ai acestora din soluții apoase. Adsorbanții solizi de tipul utilizat ar putea fi folosiți în procese de adsorbție în strat fix, pe coloană

Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-iPrAm, la temperatura de 293 K, capacitatea maximă de adsorbție fiind în acest caz de 0,326 mmol/g de copolimer.

A fost calculată capacitatea maximă de adsorbție a polimerilor, Γ_{\max} , corespunzătoare saturării suprafeței în strat monomolecular, constanta echilibrului de adsorbție-desorbție la 4 temperaturi diferite, utilizând izoterma de adsorbție Langmuir.

Se constată faptul că la creșterea temperaturii valoarea constantei de echilibru scade, ceea ce indică faptul că ridicarea temperaturii defavorizează procesul de adsorbție din punct de vedere termodinamic, procesul de echilibru de adsorbție a derivaților fenolici pe suporturi polimere fiind un proces exoterm.

Au fost calculate valorile factorului de separare R_L și s-a constatat că în toate cazurile acestea au fost cuprinse între 0 și 1, ceea ce semnifică faptul că adsorbția este favorizată în sistemul adsorbant-adsorbție studiat.

Pe baza parametrilor termodinamici de adsorbție, s-a confirmat că procesul de adsorbție este un proces exoterm, echilibrul de adsorbție fiind favorizat din punct de vedere termodinamic de scăderea temperaturii.

Valoarea calculată, pe baza studiilor experimentale, a entalpiei de adsorbție a procesului, este mai mică de 45 kJ/mol⁻¹. Valorile obținute sugerează că procesul de adsorbție pe matricile polimere funcționalizate cu grupări de tip aminofosfonat este un proces complex, foarte probabil de tip mixt, care implică atât adsorbție fizică cât și adsorbție chimică.

Utilizând modelul izotermei Freundlich au fost calculate valorile parametrilor a și $1/n$. Valoarea supraunitară a parametrului n din ecuația izotermei Freundlich sunt indică condiții favorabile adsorbției în sistemul adsorbant/adsorbat dat.

Utilizând modelul izotermei Redlich-Peterson au fost determinate valorile constantelor α , β și K_{RP} . Prin analiza coeficienților de determinare s-a concluzionat ca procesul de adsorbție a derivațiilor fenolici pe adsorbanți polimerici funcționalizați respectă cu cea mai mare precizie modelul Freundlich și Redlich-Peterson.

Au fost determinate valorile constantelor de viteză corespunzătoare modelelor cinetice de pseudo-ordin 1 și respectiv pseudo-ordin 2. Prin analiza coeficienților de determinare se constată faptul că procesul de adsorbție poate fi descris cu mai mare acuratețe de modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2, datele experimentale fiind mai bine corelate de ecuația cinetică Ho-McKay, coeficienții de corelare fiind în acest caz apropiati de unitate. Se constată creșterea constantelor de viteză odată cu creșterea temperaturii ceea ce confirmă concluzia teoretică generală că ridicarea temperaturii favorizează din punct de vedere cinetic procesul de adsorbție.

Au fost preparate și caracterizate **4 tipuri de noi adsorbanți de tip gel**, stiren 1%-divinilbenzen **funcționalizați cu grupări de tip acid aminofosfonic și respectiv acid aminofosfinic** și **2 tipuri de noi adsorbanți macroporoși stiren-15%divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip acid aminofosfonic**. Aceștia au fost testați ca adsorbanți pentru îndepărțarea ionilor de metale bivalente Cu(II) și Ni(II) din soluții apoase. În cazul adsorbției ionilor metalici din soluții apoase, cu o singură excepție, în cazul adsorbantului PG-Et-AFO, capacitatea de adsorbție s-a dovedit mai mare față de ionul Ni²⁺ în comparație cu ionul de Cu²⁺.

Rezultate remarcabile au fost obținute la utilizarea adsorbantului PG-Et-AFO. În cazul adsorbției Ni²⁺ pe adsorbantul PG-Et-AFO, capacitatea maximă de adsorbție a fost de 0,861 mg/g de adsorbant polimer, iar în cazul adsorbției Cu²⁺ capacitatea maximă de adsorbție a fost de 1,255 mg/g adsorbant polimer.

Studiile preliminare efectuate au confirmat că prin tratare cu o soluție apoasă de HCl 5% se eliberează de pe adsorbanții polimeri peste 90% din ionii metalici adsorbiți. Aceasta permite regenerarea adsorbanților polimeri și oferă perspectiva de reutilizare a acestora în cicluri repetate. Cercetări ulterioare în această direcție pot oferi informații de mare utilitate.

Adsorbția ionilor metalici din soluții apoase a fost studiată cu ajutorul izotermelor Langmuir și Freundlich. În cazul adsorbției ionilor metalici de Ni²⁺ și Cu²⁺ pe adsorbanții polimeri studiați, procesul este descris mai corect de izotermele Langmuir, ceea ce sugerează faptul că adsorbția ionilor metalici de Ni²⁺ și Cu²⁺ este o adsorbție preponderent de tip monostrat.

Pentru studiile cinetice ale adsorbției ionilor metalici pe adsorbanții studiați s-au folosit modelele cinetice de pseudo-ordin 1 și respectiv pseudo-ordin 2. Prin analiza coeficienților de determinare se concluzionează că procesul de adsorbție al ionilor metalici, poate fi descris cu mai mare acuratețe de modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2.

Cercetările originale efectuate în prezenta teză de doctorat au fost valorificate prin publicare în reviste de specialitate sau comunicare la manifestări științifice internaționale sau naționale, un număr total de 19 contribuții:

- **5 lucrări publicate în reviste de specialitate cu factor de impact Web of Science (h-index=2), citate de 8 ori până în prezent;**
- **2 lucrări publicate în reviste de specialitate indexate BDI;**
- **8 lucrări comunicate la manifestări științifice internaționale**
- **4 lucrări comunicate și publicate sub formă de rezumat la manifestări științifice internaționale sau naționale**