

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

FACULTATEA DE CHIMIE

ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

TEZĂ DE DOCTORAT

**SCHIMBĂTORI DE IONI CLASICI ȘI NECONVENȚIONALI CU
APLICAȚII ÎN CONTROLUL CALITĂȚII MEDIULUI
ÎNCONJURĂTOR**

(Rezumatul tezei de doctorat)

Doctorand:

Conducător doctorat:

Nicoleta Mirela MARIN

Profesor dr. Irinel Adriana BADEA

2019

CUPRINS
(corespunzător tezei de doctorat)

INTRODUCERE	2
CAPITOLUL I.	
METODE FIZICO-CHIMICE ȘI BIOLOGICE FOLOSITE PENTRU REȚINEREA ȘI BIODEGRADAREA POLUANȚILOR PERICULOȘI	
Date de literatură.....	5
I.1. Rășini schimbătoare de ioni clasice.....	9
I.1.1. Rășini schimbătoare de ioni - aspecte generale.....	9
I.1.1.1. Scurt istoric al rășinilor schimbătoare de ioni.....	9
I.1.1.2. Sinteza rășinilor schimbătoare de ioni.....	10
I.1.1.3. Cazuri particulare de obținere ale schimbătorilor de ioni.....	11
I.1.1.4. Clasificarea rășinilor schimbătoare de ioni.....	12
I.1.2. Proprietățile fizice ale rășinilor schimbătoare de ioni.....	14
I.1.2.1. Comportamentul rasinilor în prezenta apei (umflarea).....	14
I.1.2.2. Dimensiunea particulei de rășină.....	15
I.1.2.3. Gradul de reticulare.....	15
I.1.3. Proprietăți chimice ale rășinilor schimbătoare de ioni.....	16
I.1.3. 1. Capacitatea de schimb (C_s).....	16
I.1.3. 2. Afinitatea rășinii	17
I.1.3. 3. Regenerarea rășinii	17
I.1.4. Studiul echilibrului de schimb ionic.....	18
I.1.4.1. Modelarea echilibrului de schimb ionic.....	18
I.1.4.1.1. Izoterme de sorbție.....	19
I.1.4. 1.2. Modelarea cinetică a echilibrului de schimb ionic.....	22
I.1.4.2. Metode de operare cu schimbatorii de ioni.....	26
I.2. Reținerea cationilor metalici folosind rășini cu proprietăți complexante.....	27
I.2.1. Aplicațiile rășinilor selective în analiza de mediu	28
I.3. Rășini schimbătoare de ioni neconvenționale având structură celulozică.....	31
I.3.1. Testarea capacității de sorbție a materialelor celulozice	34
I.3.1.1. Testarea capacității de sorbție pe tulpina de porumb și floarea soarelui.....	34
I.3.1.2. Testarea capacității de sorbție pe coji obținute în urma prelucrării fructelor și semințelor	37
1.4. Metode biologice folosite pentru biodegradarea coloranților din mediul înconjur.....	42
I.4.1. Tulpini bacteriene folosite ca model biologic de îndepărtare a coloranților.....	43
I. 4.2. Strategia de testare	45
Concluzii.....	47
Bibliografie.....	49

PARTEA ORIGINALĂ EXPERIMENTALĂ A TEZEI

CAPITOLUL II:

EVALUAREA PARAMETRILOR DE PERFORMANȚĂ AI METODELOR SPECTROMETRICE..... 66

II.1. Determinarea concentrațiilor de coloranți prin spectrometrie de absorbție moleculară în domeniul UV-VIS.....	66
II.1.1. Elaborarea metodei spectrometrice de determinare a colorantului Acidului Orange 10.....	66
II.1.2. Evaluarea statistică a parametrilor dreptei de regresie liniară.....	69
II.1.3. Dezvoltarea metodei spectrometrice pentru determinarea cantitativă a colorantului Gryfalan Navy Blue RL.....	71
2.2. Validarea metodelor de determinare a cationilor metalici.....	74
Concluzii.....	79
Bibliografie.....	79

CAPITOLUL III:

REȚINEREA COLORANTULUI ACID ORANGE 10 DIN SOLUȚII APOASE PE RĂȘINA AMBERILE IRA 400 ȘI BIODEGRADAREA PRIN MODELE BIOLOGICE BACTERIENE.....80

III.1. Utilizarea schimbului ionic pentru reținerea colorantului Acid Orange 10.....	81
Aspecte practice privind experimentele de schimb ionic	
III.1.1. Reactivi și soluții de reactivi.....	81
III.1.2. Aparatură și ustensile.....	81
III.1.3. Prepararea soluțiilor pentru experimentele de sorbție	82
III.1.4. Spălarea și activarea rășinii schimbătoare de anioni Amberlite IRA 400.....	83
III.1.5. Determinarea capacității de schimb a rășinii schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400.....	83
III.1.6. Procedura folosită pentru prepararea probei sintetice de coloranți	84
III.1.7. Prelevarea și conservarea probelor de apă uzată.....	84
III.1.8. Prelucrarea probelor de apă uzată.....	84
III.1.9. Procedură privind reținerea cationilor metalici pe probe de rășină încărcate cu AOG 10.....	85
III. 2. Studiul parametrilor care influențează procesul de schimb ionic.....	85
III.2.1. Studiul influenței timpului de contact asupra fixării colorantului Acid Orange 10 pe rășina anionică puternic bazică Amberlite IRA 400.....	85
III.2.2. Studiul influenței temperaturii asupra sorbției AOG 10.....	87
III.2.3. Studiul desorbției colorantului AOG 10 de pe rășina anionică puternic bazică Amberlite IRA 400	88
III.2.4. Studiul influenței pH-ului asupra cantității de AOG 10 fixat pe rășina schimbătoare de anioni puternică bazică Amberlite IRA 400	89
III.2.5. Studiul izotermelor de sorbție.....	91
III.2.6. Studii cinetice.....	99

III.2.7. Reținerea colorantului AOG 10 într-o coloană ce conține rășină schimbătoare de ioni Amberlite IRA 400.....	101
III.3. Reținerea cationilor metalici pe rășina încărcată cu AOG 10.....	102
III.4.Îndepărtarea AOG 10 din soluții apoase folosind modele biologice bacteriene.....	104
III. 4.1. Procedură folosită pentru dezvoltarea liniilor bacteriene	104
III. 4.1.1. Procedură folosită pentru dezvoltarea liniilor bacteriene.....	104
III. 4.1.2. Dezvoltarea tulpinilor bacteriene.....	104
III. 4.1.3. Teste de ecotoxicitate.....	104
III. 4.1.4. Teste de biodegradare.....	105
III. 4.2. Evaluarea efectului toxic al AOG 10 folosind studii biologice.....	105
III.4.2.1. Determinarea concentrației celulare optime a tulpinilor bacteriene pentru testarea colorantului azoic	105
III.4.2.2. Monitorizarea efectului toxic al AOG10 asupra mediului.....	109
III.4.2.3. Monitorizarea biodegradării AOG 10.....	111
Concluzii.....	114
Bibliografie.....	116

CAPITOLUL IV

METODOLOGIE BAZATĂ PE MECANISME CONSECUTIVE DE SCHIMB IONIC ȘI DECOLORARE ENZIMATICĂ PENTRU ÎNDEPARTAREA COLORANTULUI GRYFALAN NAVY BLUE RL DIN SOLUȚII APOASE.....120

IV.1. Utilizarea rășinii schimbătoare de anioni Amberlite IRA 400 pentru reținerea colorantului GNB.....	121
IV.1.1. Reactivi.....	121
IV.1.2. Aparatură și ustensile.....	121
IV.1.3. Prepararea soluțiilor de lucru și activarea rășinii.....	122
IV.1.4. Procedură pentru evaluarea timpului de contact	123
IV.1.5. Procedură pentru evaluarea stabilității rășinii în forma GNB.....	123
IV.1.6. Procedură privind selectivitatea rășinii în formă GNB.....	123
IV.2. Studiul parametrilor care influențează echilibru de schimb ionic.....	124
IV.2.1. Studiul influenței timpului de contact.....	124
IV.2.2.Studiul concentrației inițiale de colorant asupra capacității de fixare a rășinii.....	125
IV. 3. Studiul izotermelor de sorbție.....	127
IV.4. Studii cinetice.....	133
IV.5. Studiul sorbției cationilor metalici pe rășina încărcată cu GNB	135
IV. 5.1. Studiul influenței pH-ului asupra rășinii încărcate cu GNB.....	135
IV. 5.2. Aplicații ale rășinii în forma-GNB pentru purificarea probelor de apă uzată..	135
IV.6. Decolorarea enzimatică a colorantului GNB.....	137
IV.6.1.Stabilirea condițiilor experimentale pentru decolorarea soluțiilor sintetice de GNB.....	137
A. Procedură pentru evaluarea influenței pH-ului asupra activității enzimatică a lacazei.....	137
B. Procedură pentru evaluarea concentrației de colorant GNB asupra activității enzimatică a lacazei.....	137

IV. 6.2. Studiul influenței pH-ului asupra eficienței reacției enzimatice.....	139
IV. 6.3. Efectul concentrației colorantului GNB asupra eficienței decolorării.....	140
IV.7. Studii comparative de sorbție și decolorare biologică.....	144
Concluzii.....	145
Bibliografie.....	146

CAPITOLUL V

TULPINA DE PORUMB CA SCHIMBĂTOR DE IONI NATURAL PENTRU ÎNDEPĂRTAREA POLUANȚILOR PERICULOȘI.....149

V. 1. Parte experimentală.....	149
V. 1.1. Reactivi.....	149
V.1.2. Aparatură și sticlărie.....	150
V.1.3. Colectarea și mărunțirea tulpinii de porumb.....	151
V.1.4. Tratatamentul acid al tulpinii de porumb.....	152
V.1.5. Colectarea probelor de apă uzată și sediment minier.....	152
V.1.6. Metodologie pentru evaluarea schimbului ionic (tulpină de porumb-cation metalic).....	154
V.1.7. Metodologie pentru evaluarea stabilității cationilor metalici reținuți pe biomaterial.....	154
V.1.8. Aplicarea testului de levigare pentru determinarea fracției biodisponibile pentru mediu din sedimentele miniere	155
V.1.9. Metodologie folosită pentru reținerea cationilor metalici pe tulpina de porumb din diferite tipuri de ape uzate.....	155
V.1.10. Metodologie folosită pentru reținerea cationilor metalici pe tulpina de porumb din levigatele probelor de sediment minier.....	156
V.1.11. Testarea tulpinii de porumb pentru reținerea cationilor metalici din soluții sintetice.....	156
V.2. Studiul parametrilor care influențează echilibrul de schimb ionic.....	157
V.2.1. Studiul influenței timpului de contact.....	157
V.2.2. Studiul stabilității cationilor reținuți pe tulpina de porumb.....	160
V.3. Studiul izotermelor de sorbție.....	161
V.4. Studii cinetice ale echilibrului de schimb ionic.....	163
V.5. Caracterizarea suprafeței tulpinii de porumb prin SEM și ATR.....	166
V.5.1. Caracterizarea tulpinii de porumb prin studii de microscopie electronică de suprafață (SEM).....	166
V.5.2. Studii prin spectrometrie de absorbție moleculară în IR cu reflexie totală atenuată (FTIR-ATR).....	167
V.6. Reținerea cationilor metalici din probe de apă uzată și din levigatele sedimentelor miniere pe tulpina de porumb.....	171
Concluzii.....	180
Bibliografie.....	181
Concluzii generale.....	183
Anexa 1. Listă de lucrări publicate.....	191

INTRODUCERE

Protecția mediului înconjurător și în special protecția ecosistemelor acvatice, a devenit în ultima perioadă o preocupare majoră atât pentru autorități cât și pentru comunitățile locale. Contaminarea chimică a apei cu cationi ai metalelor grele și compuși organici din categoria coloranților sintetici reprezintă o problemă serioasă pentru mediul înconjurător și sănătatea umană. De aceea, legislația în vigoare impune reguli tot mai restrictive privind calitatea apei uzate evacuată atât în rețelele de canalizare urbane cât și în receptorii naturali și care provine din activități antropice.

În general, tratarea apelor uzate înainte de a fi evacuate se face folosind schimbătorii de ioni. Schimbătorii de ioni se folosesc pentru reținerea speciilor chimice, anorganice sau organice, care se găsesc sub formă de ioni în soluție. Se utilizează coloane umplute fie cu schimbători de anioni, fie cu schimbători de cationi, fie cu amestec din cei doi. Selectivitatea rășinilor comerciale față de ionii existenți în soluție este însă limitată. De aceea, în ultimul timp s-au realizat studii prin care s-a dorit creșterea selectivității schimbătorilor de ioni clasici. Au apărut pe piață rășini schimbătoare de ioni modificate atât prin sinteză chimică, cât și prin schimb ionic. Aceste rășini conțin reactivi analitici imobilizați în structura hidrocarbonată, care au grupe formatoare de complecși și care vor reține, selectiv, anumiți ioni din soluție. În general, metodologiile care folosesc rășini schimbătoare de ioni modificate chimic prin sinteză, au costuri mai mari decât cele care utilizează schimbătorii de ioni modificați prin echilibru de schimb ionic.

Cele mai multe studii existente în literatură au ca obiect al cercetării reținerea cationilor metalici folosind schimbătorii de ioni. Scopurile sunt însă diverse: depoluare, concentrare în vederea determinării, recuperarea urmată de reducere pentru revalorificarea metalelor rare. În ceea ce privește compușii organici aceștia pot fi reținuți prin schimb ionic, dacă au în structura lor grupe ionizabile sau pot fi reținuți prin adsorbție dacă între scheletul hidrocarbonat al rășinii și al compusului organic se pot stabili interacții slabe. Clasa de compuși care îndeplinește cel mai bine aceste condiții este cea a coloranților azoici. În plus, prin degradarea acestor coloranți se formează compuși care la rândul lor sunt foarte toxici pentru mediu. De aceea numeroase studii existente în literatură, descriu rezultatele obținute în cazul folosirii schimbătorilor de ioni pentru recuperarea coloranților din efluenții industriali.

O alternativă la folosirea schimbătorilor de ioni clasici și a celor modificați o reprezintă utilizarea unor faze staționare atât de origine vegetală, cât și animală. Materialele vegetale cele

mai utilizate sunt celuloza și lignina, iar printre cele de origine animală chitosanul. Aceste materiale au în structura lor grupe hidroxil de tip alcool (celuloza, lignina, chitosanul) sau fenol (lignina), prin care, în anumite condiții, pot participa la echilibre de schimb ionic, funcționând similar unor rășini schimbătoare de cation, slab acide. Acest tip de biomaterial este folosit cu precădere pentru reținerea cationilor metalici din apele uzate și au marele avantaj că sunt ieftine și ușor de utilizat.

Dacă pentru decontaminarea efluenților de speciile anorganice pot fi folosite atât rășini schimbătoare de ioni modificate chimic (pentru creșterea selectivității) cât și materiale vegetale (pentru reducerea costurilor) ambele ca alternative la folosirea rășinilor schimbătoare de ioni clasice, pentru îndepărtarea de coloranți organici, numai metodele biologice și-au dovedit eficiența. Ele au fost folosite atât pentru evaluarea toxicității cât și pentru biodegradare.

În ultimii ani, studiile ecotoxicologice au luat amploare la nivel european și internațional deoarece (i) există un număr semnificativ de substanțe chimice prezente în mediu, iar dintre acestea numai un număr limitat sunt continuu monitorizate, (ii) există date limitate referitoare la efectele negative pe care substanțele chimice le pot genera asupra organismelor din mediu la nivel individual, de populație sau de comunitate, (iii) un poluant poate genera efecte toxice sub limita chimică de detecție a acestuia în componentele mediului înconjurător, (iv) analizele chimice pot da informații privind concentrația unui poluant în mediu, dar nu oferă date referitoare la gradul de bioacumulare și efectele pe termen lung generate asupra ecosistemelor, (v) sunt necesare informații privind toxicitatea combinată generată de existența concomitentă a mai multor poluanți chimici în mediu (sinergism și/sau antagonism).

În baza aspectelor prezentate anterior, cercetarea descrisă în această teză de doctorat are ca:

SCOP PRINCIPAL

Studierea comportării unor schimbători de ioni clasici și neconvenționali în prezența unor poluanți, specii chimice anorganice și organice și anume cationi metalici și coloranți azoici.

OBIECTIVE

Caracterizarea echilibrelor de schimb ionic atât din punct de vedere cinetic, cât și prin studiul izotermelor de sorbție precum și evaluarea capacității de schimb a materialelor investigate;

Compararea performanțelor metodelor bazate pe schimb ionic cu a celor biologice, în cazul celor doi coloranți azoici aleși pentru acest studiu.

În partea experimentală originală a acestei teze de doctorat sunt prezentate și analizate rezultatele studiilor efectuate în următoarele direcții ce sunt prezentate în capitolele 2, 3, 4 și 5.

Capitolul II

EVALUAREA PARAMETRILOR DE PERFORMANȚĂ AI METODELOR SPECTROMETRICE

II.1. Determinarea concentrațiilor de coloranți prin spectrometrie de absorbție moleculară în domeniul UV-VIS

Metodele spectrometrice descrise în capitolele 3 și 4 din cadrul acestei teze de doctorat au fost folosite pentru estimarea concentrațiilor de colorant în studiile de schimb ionic. În acest scop, s-a verificat liniaritatea legii Lambert-Beer, pe diferite domenii de concentrații. Folosind ecuațiile dreptelor de regresie liniară s-au putut determina concentrațiile de coloranți din soluțiile de supernatant obținute în urma experimentelor de schimb ionic dintre rășina Amberlite IRA 400 și colorantul Acid Orange 10 (AOG 10) studiat pentru capitolul III și pentru capitolul IV dintre rășina Amberlite IRA 400 și colorantul Gryfalan Navy Blue RL (GNB).

II.2. Validarea metodelor de determinare a cationilor metalici

Validarea în laborator a metodelor de determinare a următorilor cationi metalici: Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Se, Ti, As, Li, V, Mo, Co, Cd, Be și Zn din probe de apă uzată s-a realizat pentru a dovedi că metoda standardizată de determinare (SR EN ISO 11885/2009-Spectrometrie de emisie optică cu plasma cuplată inductiv) este adecvată scopului propus. Determinarea concentrațiilor cationilor metalici din soluții sintetice, probe de apă uzată și levigatele sedimentelor miniere s-a realizat pe baza dreptelor de regresie liniară raportând aria suprafeței picului probei analizate la aria picului soluției de etalonare a materialului de referință care conține 21 elemente metalice. În acest scop, au fost determinați următorii parametri de validare ai metodei analitice: liniaritatea, limita de detecție și de determinare (cuantificare), precizia (evaluată prin repetabilitate) și exactitatea (ce a fost studiată prin randamentul de regăsire).

Capitolul III

REȚINEREA COLORANTULUI ACID ORANGE 10 DIN SOLUȚII APOASE PE RĂȘINA AMBERLITE IRA 400 ȘI BIODEGRADAREA PRIN MODELE BIOLOGICE BACTERIENE

În acest capitol s-a studiat reținerea colorantului Acid Orange 10 prin utilizarea unor mecanisme de schimb ionic și de biodegradare. Pentru aceasta s-a folosit o rășină schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400 pentru reținerea colorantului Acid Orange 10 iar pentru studiile de biodegradare s-au folosit următoarele bacterii: *Escherichia coli* (bacterii gram negative), *Salmonella enterica* (bacterii gram negative) și *Citrobacter freundii* (bacterii gram negative) ce sunt notate în continuare *E. Coli*, *S. enterica* și *C. freundii*.

Astfel, AOG 10 poate fi fixat printr-un echilibru de schimb ionic, într-o rășină schimbătoare de anioni. De asemenea, existența structurii hidrocarbonate de tip naftalină și benzen asigură o densitate electronică importantă și posibilitatea fixării AOG 10 pe rășina schimbătoare de anioni Amberlite IRA 400 nu numai prin schimb ionic cât și prin interacții de tip π - π care se stabilesc între structura aromatică a rășinii și a colorantului studiat [1].

III. 1. Studiul parametrilor care influențează echilibrul de schimb ionic

III. 1.1. Studiul influenței timpului de contact asupra fixării colorantului Acid Orange 10 pe rășina anionică puternic bazică Amberlite IRA 400

Mai întâi a fost calculată capacitatea de sorbție a rășinii schimbătoare de anioni Amberlite IRA 400, față de AOG 10. Colorantul AOG 10 are în structura sa trei grupări care sunt complet ionizate în soluție la un pH mai mare ca 9. Capacitatea de schimb a fost calculată ca fiind 1,38 meq/mL, valoare ce este destul de apropiată de valoarea calculată teoric atunci când AOG 10 se fixează printr-o singură grupare sulfonică ($-\text{SO}_3^-$). Astfel, se pot reține prin schimb ionic până la 2262 mg/L AOG 10, sorbție ce este asigurată de către toate grupările active ale rășinii schimbătoare de anioni Amberlite IRA 400.

În figura 3.1. este reprezentat grafic influența timpului de contact asupra sorbției AOG 10, de către rășina anionică puternic bazică Amberlite IRA 400. După cum se observă în figura 3.1., în primele 35 de minute s-au obținut valori diferite ale capacității de sorbție, după acest interval de timp se observă o tendință de aplatizare dată de atingerea echilibrului chimic. Astfel

s-a putut utiliza orice interval de timp mai mare de 35 de minute în studiile ulterioare. Având în vedere structura, geometria și volumul colorantului se poate presupune că AOG 10 ajunge mai greu la grupările ionizabile din structura rășinii Amberlite IRA 400. Prin urmare, un timp de 65 de minute este suficient pentru stabilirea echilibrului chimic.

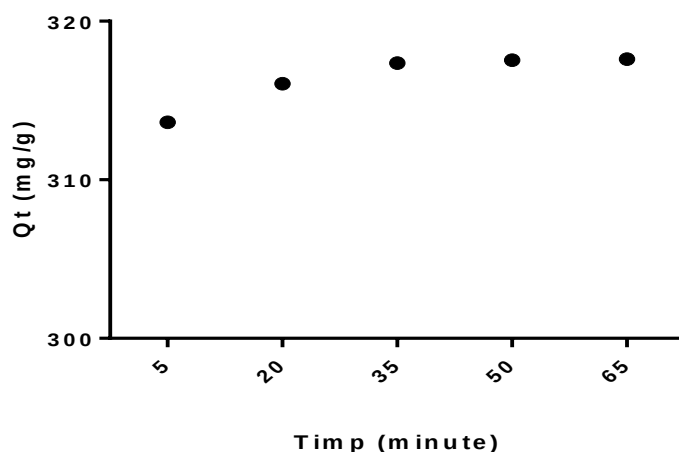


Figura 3.1. Influența timpului de contact asupra sorbției AOG 10 (condiții de studiu: AOG 10 de concentrație 2262mg/L, cu 0,1 g de rășină schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400 în forma Cl^- , 175 rpm și la $t^\circ=25\pm 2^\circ\text{C}$).

III.1.2. Studiul influenței temperaturii asupra sorbției AOG 10

Experimentele din cadrul acestui studiu au fost realizate prin metoda agitării în plan orizontal, la diferite temperaturi și anume 25, 35, 45 și 65°C . Datele obținute în cadrul acestui experiment sunt prezentate în figura 3.2 și arată că sorbția colorantului AOG 10 de către rășină are aceeași tendință ca cea descrisă în figura 3.1 cu o creștere puțin mai mare a valorilor, proporționale cu creșterea temperaturii. Din figura 3.2, se observă o creștere lentă a sorbției de la 25°C la 35°C și aproape nici o diferență la temperatura de 45°C . Capacitatea de sorbție a rășinii schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400 a crescut de la 317,6 mg/g la temperatura de 25°C la 325,2 mg/g la 65°C . Astfel, rășina Amberlie IRA 400 ar putea fi utilizată cu rezultate foarte bune pentru reținerea din efluenții industriali a colorantului AOG 10.

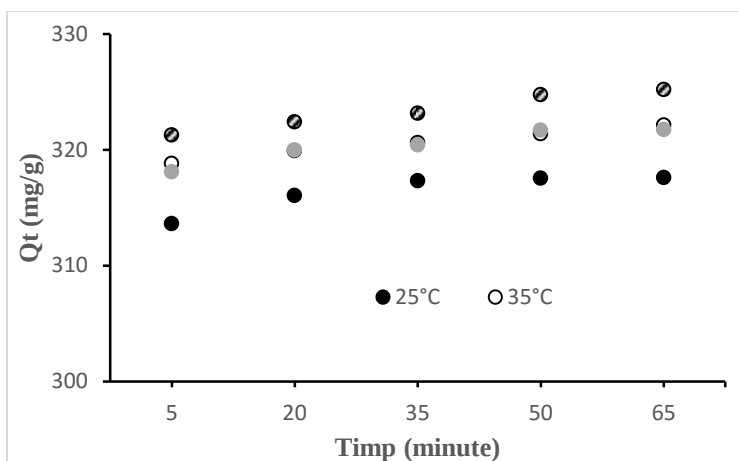


Figura 3.2. Studiul influenței temperaturii asupra capacității de sorbție a colorantului AOG 10 pe rășina puternic bazică Amberlite IRA 400.

III. 1.3. Studiul desorbției colorantului AOG 10 de pe rășina anionică puternic bazică Amberlite IRA 400

Explicația procesului de desorbție a AOG 10 din rășină poate fi prezentată astfel: odată cu creșterea concentrației de HCl, concentrația mare de ioni Cl^- din soluție face posibilă fixarea acestora în rășină în locul colorantului. În figura 3.3 este prezentată grafic variația procentului de AOG 10 desorbit în funcție de concentrația de HCl folosit ca agent de desorbție. Conform rezultatelor obținute se observă că în cazul în care se utilizează o soluție de HCl 7,65 M se poate desorbi peste 81% din concentrația colorantului AOG 10 reținut pe rășină în numai 30 de minute de agitare.

Prin urmare, odată cu mărirea timpului de contact întreaga cantitate de colorant poate fi desorbită, iar rășina poate fi reutilizată. Aceste rezultate arată că rășina încărcată cu AOG 10 este destul de stabilă în soluție acidă (nu mai mult de 1 M).

În plus, o concentrație de ioni clorură mai mică de 1 M nu afectează echilibrul de schimb între AOG 10 și rășina Amberlite IRA 400. Legătura puternică dintre AOG 10 și rășină se explică prin existența unor interacții între electronii π ai nucleelor aromatice din structura rășinii și cele din structura colorantului AOG 10 (interacții π - π), pe lângă cele de schimb ionic.

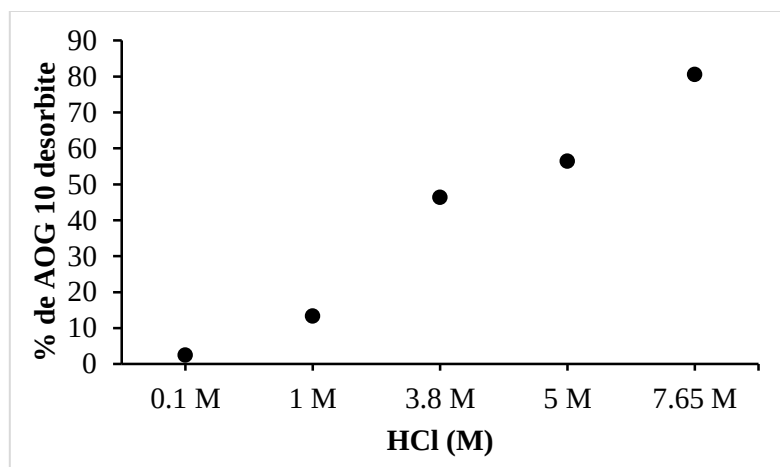


Figura 3.3. Influența acidității soluției asupra desorbției colorantului AOG 10 din rășina anionică puternic bazică în forma Cl^- Amberlite IRA 400

III.1.4. Studiul influenței pH-ului asupra cantității de Acid Orange 10 fixat pe rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400

De obicei, pH-ul induce modificări structurale asupra moleculei de AOG 10, în special la $\text{pH} > 9$, unde gruparea fenolică, care este un acid slab, este ionizată. Această grupare ar putea participa la schimbul ionic împreună cu grupările sulfonice.

În prezența diferitelor soluții tampon, procentele de AOG 10 reținute din soluție au fost de 99,9; 99,9; 99,9; 99,6; 99,4; 99,6; 99,6 și 99,7%. Soluțiile tampon utilizate (1,02 ; 1,65 ; 2,01; 3,56; 4,76; 6,67; 8,28 și respectiv 10,3) nu au influențat reținerea colorantului în rășină. Aceste rezultate confirmă faptul că indiferent de valoarea pH-ului, AOG 10 este reținut de rășina schimbătoare de anioni Amberlite IRA 400, constituind un avantaj în utilizarea acesteia în acest scop.

III.2. Studiul izotermelor de sorbție

Relația dintre cantitatea reținută pe unitatea de masă de adsorbant și concentrația corespunzătoare a solutului la echilibru reprezintă izoterma de sorbție. Modelele matematice ale izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushevich au fost utilizate pentru a modela datele obținute la echilibru și pentru a evalua eficiența procesului de sorbție [2-3].

Pe baza coeficienților de corelație s-a putut descrie modul în care se realizează sorbția colorantului AOG 10 pe rășina schimbătoare de anioni puternic bazică. Prin modelarea datelor experimentale folosind modelele matematice ale izotermelor de sorbție se obțin următoarele informații și anume: izoterma Langmuir descrie procesul de sorbție pe suprafețe omogene prin formarea unui monostrat pe suprafața exterioară a rășinii. Izoterma Freundlich descrie procesul de sorbție care se produce pe suprafețele eterogene și în multistrat, izoterma Dubinin-Radushevich oferă informații despre tipul de interacții care caracterizează procesul de sorbție prin evaluarea energiei medii de sorbție iar în final căldura procesului de sorbție a fost evaluată pe baza modelului Temkin-Pyzhev.

Parametrii izotermei Langmuir au fost determinați grafic din panta și ordonata la origine a dreptei $C_e/Q_e = f(C_e)$.

Valoarea capacității maxime de sorbție a monostratului adsorbant $Q_o(\text{mg/g})$ determinată pentru rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400 a fost de 556 mg/g. Cel de-al doilea parametru Langmuir b (L/mg) studiat, reflectă afinitatea rășinii pentru reținerea colorantului AOG 10. Valoarea determinată experimental sugerează o reținere puternică a colorantului AOG 10 pe schimbătorul de anioni. Valoarea R_L a fost cuprinsă între 0 și 1, rezultat ce conduce la concluzia că, schimbul ionic și adsorbția fizică a colorantului AOG 10 în rășină sunt favorabile. Valoarea mare a coeficientului $R^2 = 0,9878$ este în concordanță cu teoria izotermei Langmuir conform căreia fixarea colorantului se produce pe suprafețe omogene la suprafața particulei de rășină, până la formarea unui monostrat saturat de molecule de colorant pe suprafața exterioară a rășinii.

Valoarea constantei Freundlich $1/n=0,19$ a fost mai mică decât 1 ceea ce sugerează că AOG 10 este reținut de rășinia anionică. Constanta Freundlich K_F determinată pentru rășina anionică Amberlite IRA 400 este 14 mg/g. Această valoare sugerează o capacitate de sorbție a colorantului AOG 10 pe monostratul eterogen mai puțin favorabilă, ipoteză susținută și de valoarea mică a coeficientului de corelație $R^2 = 0,6736$.

Căldura de sorbție b_T a fost calculată cu ajutorul ecuației Temkin obținându-se 45 (J/mol), rezultat ce sugerează că există interacțiuni puternice între colorantul AOG 10 și rășina schimbătoare de ioni Amberlite IRA 400. O bună corelație descrisă de modelul Temkin pentru rășina studiată este susținută de valoarea satisfăcătoare a coeficientului de corelație $R^2 = 0,8296$.

Valoarea energiei medii de sorbție a fost obținută aplicând modelului izotermei Dubinin-Radushkevich ce oferă informații legate de natura interacțiilor care caracterizează procesul de sorbție. Valoarea mare a energiei, $E > 16$ KJ/mol pentru rășina studiată, indică faptul că există interacții puternice atât de tip schimb ionic cât și de tip π - π fizice.

III.3. Studii cinetice

Fixarea AOG 10 pe rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400 a fost analizată studiind patru modele cinetice consacrate și anume: modelul cinetic Morris-Weber, modelul cinetic Lagergren, modelul cinetic Elovich și modelul cinetic de ordin doi [4-5]. Constantele caracteristice ale fiecărui model cinetic au fost determinate din regresia liniară.

Conform modelul cinetic Morris-Weber din reprezentarea grafică a lui q_t în funcție de $t^{0.5}$ s-a obținut valoarea coeficientul de corelație $R^2 = 0,8996$, valoarea determinată este mai mică decât pentru toate celelalte modele cinetice studiate.

Din reprezentarea grafică a $\log(q_e - q_t)$ în funcție de t s-a determinat panta și ordonata la origine necesare pentru a calcula constantele experimentale ale acestui model. Coeficientul de corelație obținut folosind modelul cinetic Lagergren a fost $R^2 = 0,9872$, în timp ce valoarea q_e calculată ($q_{e,cal} = 7,77$ mg/g) pe baza ecuației Lagergren nu este în concordanță cu valoarea q_e determinată experimental ($q_{e,exp} = 317,6$ mg/g) folosind ecuația utilizată la influența timpului de contact; aceste rezultate sugerează ca modelul Lagergren nu poate fi folosit pentru descrierea procesului de sorbție.

Constantele α și β ale modelului cinetic Elovich au fost calculate din pantă și ordonata la origine a dreptei liniare reprezentată grafic $Q_t = f(\ln t)$. Valoarea mare a coeficientului de corelație descrie cinetica colorantului pe rășina anionică ($R^2 = 0,9739$).

Datele experimentale obținute la echilibru au fost modelate folosind modelul cinetic de ordin doi. Astfel, reprezentarea grafică a lui t/q_t în funcție de t (min.) a condus la determinarea unei drepte liniare pe tot domeniul studiat. În plus, valorile q_e obținute la echilibru pe baza

acestui model sunt apropiate de rezultatele obținute experimental iar coeficienții de corelație ai modelului cinetic de ordin doi sunt apropiați de 1. În concluzie acest proces se supune acestui model cinetic.

III. 4. Monitorizarea efectului toxic al AOG 10 asupra mediului

Efectul de ecotoxicitate al AOG 10 asupra creșterii bacteriene (tulpini de bacterii gram negative) a fost monitorizat spectrometric timp de 3 ore la o lungime de undă de 600 nm.

Concentrația de 10^{-4} M de AOG 10 a avut un efect toxic limitat asupra *E. coli*, care a determinat o inhibare a creșterii bacteriene de 8% după 1 oră de incubare, apoi bacteriile s-au adaptat la noua stare toxică, iar inhibiția de creștere a scăzut la 0 în comparație cu proba martor, incubare fără AOG 10 (figura 3.4A). Curba de inhibare a creșterii indusă de AOG 10^{-4} M a avut aceleași caracteristici ca și pentru AOG 10 de concentrație 10^{-2} M, dar maximul de inhibare a fost de 35% în prima oră de incubare, apoi a scăzut la 25% după 2-3 ore de incubare.

C. freundii a răspuns lent la efectul toxic al colorantului, deoarece maximul de inhibare a fost atins după 2 ore de incubare în prezența AOG 10 de concentrație 10^{-2} M (inhibare 36%) și 10^{-4} M AOG 10 (inhibare 19 %). În general, *C. freundii* a urmat aceeași tendință de adaptare ca *E. coli* când creșterea inhibiției a scăzut în timpul incubației (figura 3.4B).

S. enterica a fost tulpina bacteriană cea mai sensibilă la concentrația 10^{-2} M de AOG 10, mai mult de 50% inhibare după 1 oră de incubare. La o concentrație mai mică de colorant (10^{-4} M de AOG 10) maximul de inhibare a fost la 2 ore de incubare (figura 3.4. C).

În general, toate tulpinile bacteriene utilizate pentru monitorizarea efectului toxic al colorantului au urmat aceeași tendință de adaptare: o inhibare rapidă a creșterii urmată de o recuperare constantă a acestora în timpul perioadei de incubare.

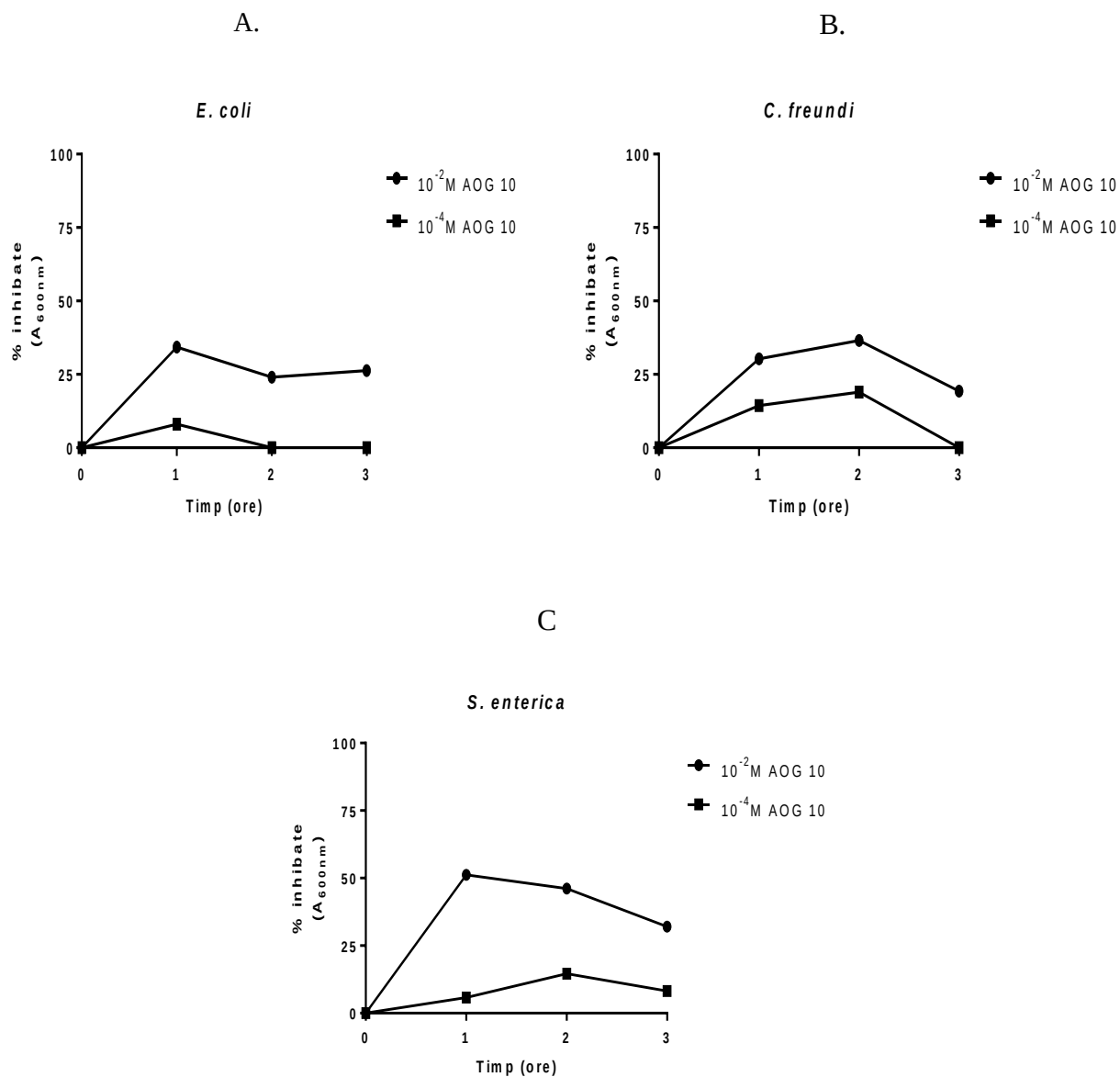


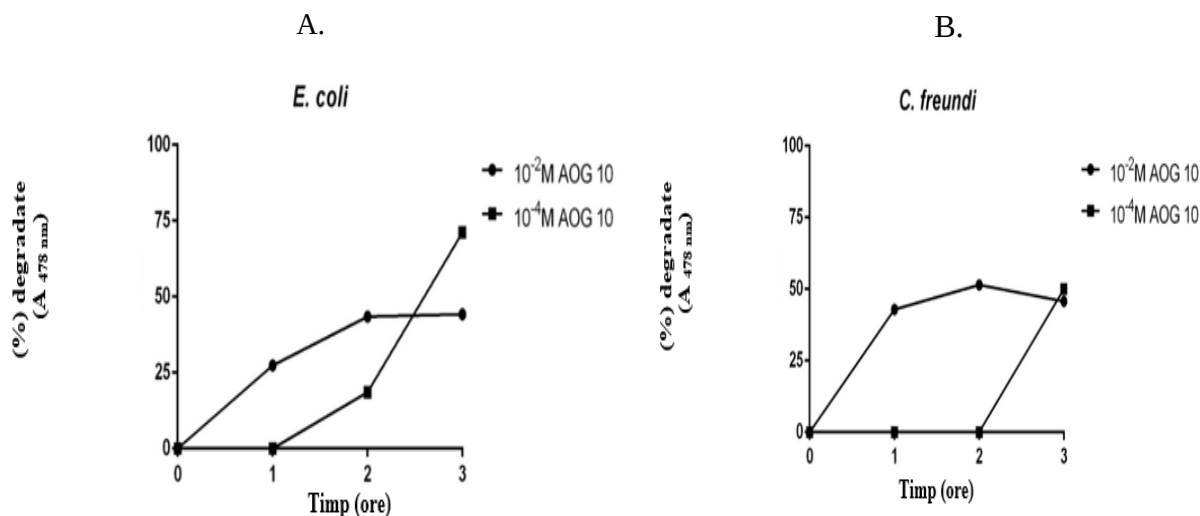
Figura 3.4. Modularea vitezei de creștere a bacteriilor folosind diferite concentrații de AOG 10. *E. coli* (A), *C. freundii* (B) și *S. enterica* (C) au fost incubate la 37 °C în prezența concentrației de 10⁻²M sau 10⁻⁴M de AOG 10, iar viteza de creștere a inhibării a fost determinată în funcție de creșterea bacteriilor fără tratarea colorantului. Toate studiile reprezintă media a două experimente independente.

III.5. Monitorizarea biodegradării AOG 10

În acest studiu, concentrația de AOG 10 (indiferent de concentrație) incubată fără bacterii nu a arătat o variație semnificativă în decursul a 3 până la 4 ore. În prezența *E. coli*, AOG 10 de concentrație 10^{-2} M a prezentat o degradare foarte rapidă (1 oră de incubare), până la 25%, dar nu a fost detectată o degradare semnificativă pentru AOG 10^{-4} M (figura 3.5A), acest aspect poate fi datorat diluției în apropierea domeniului de detectare. În timpul perioadei de incubare, viteza de degradare a crescut până la 75% pentru AOG 10^{-4} M sau 40% pentru AOG 10^{-2} M.

Degradarea AOG 10 de către *C. freundii* a urmat același model ca și în cazul *E. coli*, cu o întârziere vizibilă (2 ore) pentru degradarea concentrației de 10^{-4} M AOG (figura 3.5B). Ambele tulpini bacteriene au indus o viteză de degradare pentru AOG 10^{-2} M, care părea să atingă un maxim după două ore. Pe partea opusă, *S. enterica* a prezentat un model de degradare liniară pentru biodegradarea AOG 10, figura 3.5C. Corelația dintre creșterea bacteriană și degradarea AOG10 a arătat că influența colorantului azoic a fost toxică pentru populația bacteriană, iar inhibarea creșterii sale a fost direct legată de concentrațiile de poluant.

Restul populației bacteriene părea să se redreseze din cauza capacității lor de degradare a AOG 10. Prin urmare, în numai trei ore, degradarea AOG 10 a variat între 25% și 70%.



C.

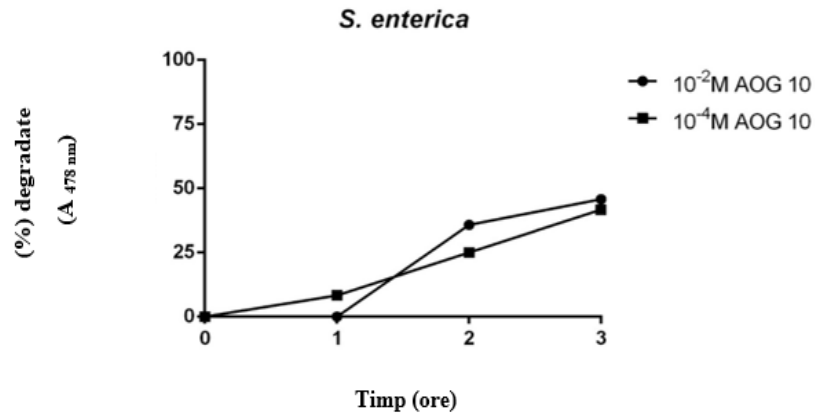


Figura 3.5. Influența bacteriilor asupra concentrației AOG 10. Tulpinile bacteriene: *E. coli* (A), *C. freundii* (B) și *S. enterica* (C) au fost incubate 3 ore la 37 ° C în prezența AOG 10 de concentrației 10⁻²M sau 10⁻⁴M. Concentrația colorantului a fost monitorizată la lungimea de undă de 478 nm. Datele au fost analizate în raport cu valoarea absorbantei măsurate la lungimea de undă de 478 nm a fiecărei concentrații initiale de AOG 10 (la ora 0).

CAPITOLUL IV

METODOLOGIE BAZATĂ PE MECANISME CONSECUTIVE DE SCHIMB IONIC ȘI DECOLORARE ENZIMATICĂ PENTRU ÎNDEPARTAREA COLORANTULUI GRYFALAN NAVY BLUE RL DIN SOLUȚII APOASE

Experimentele din cadrul acestui capitol s-au bazat pe utilizarea unei metodologii consecutive de îndepărtare a colorantului cunoscut sub denumirea de Acid Blue 193 sau Gryfalan Navy Blue RL (notat GNB) din soluții sintetice. În acest scop, o rășină schimbătoare de anioni puternic bazică, cu grupări funcționale amoniu cuaternare în forma Cl^- , Amberlite IRA 400 a fost utilizată în experimentele de schimb ionic, iar degradarea colorantului s-a realizat folosind lacaza o enzimă izolată din ciuperca mușgaiului alb [6].

IV.1. Studiul parametrilor care influențează echilibru de schimb ionic care se stabilește între rășina și colorantul GNB

IV.1.1. Studiul influenței timpului de contact

Timpul de contact necesar atingerii echilibrului de schimb ionic a fost evaluat folosind metoda agitării în plan orizontal, în intervalul de timp 0-90 minute. Astfel, conform rezultatelor experimentale obținute, cantitatea de colorant fixată în rășină crește odată cu creșterea timpului de contact în primele 50 de minute și rămâne constantă după 65 de minute atunci când echilibrul este atins. Variația în timp a cantității de colorant reținută pe masa de rășină este prezentată în figura 4.1.

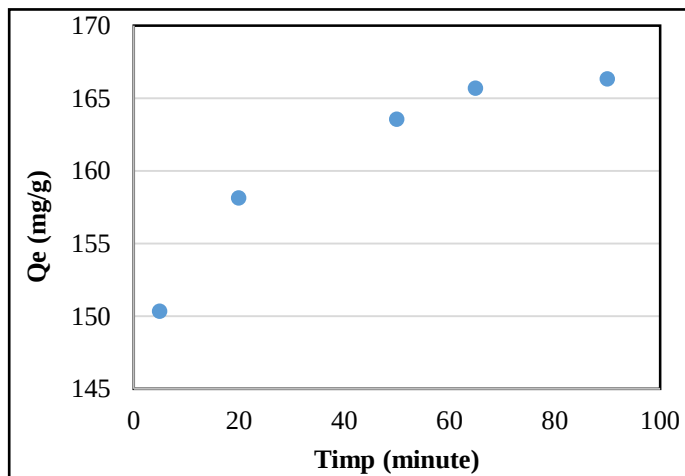


Figura 4.1. Efectul timpului de contact asupra sorbtiei colorantului GNB în rășina schimbătoare de anioni Amberlite IRA 400

IV.1. 2. Studiul concentrației inițiale de colorant asupra capacității de fixare a rășinii

Din datele experimentale obținute la echilibru se observă că în cazul fixării colorantului GNB pe rășina schimbătoare de anioni puternic bazică, cantitatea de colorant GNB reținută pe masa de rășină crește odată cu creșterea concentrației inițiale (figura 4.2).

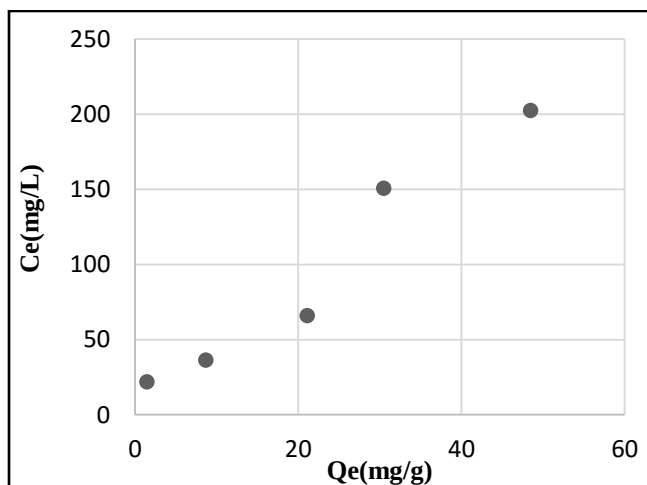


Figura 4.2. Reprezentarea grafică a izotermei experimentale în cazul fixării colorantului GNB pe rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400

IV.2. Studiul izotermelor de sorbție

Rezultatele obținute experimental la echilibru au fost analizate folosind modelele de sorbție descrise de izotermele Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich [7]. Cu ajutorul acestora se pot obține informații importante despre procesul de sorbție care descrie reținerea colorantului pe rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400. Parametrii caracteristici ai fiecărei izoterme s-au obținut pe baza ecuațiilor de regresie liniară.

Modelul izotermei Langmuir descrie cantitativ formarea unui monostrat saturat de molecule pe suprafața exterioară a rășinii. Valoarea mică a coeficientului de corelație $R^2=0,2125$ (figura 4.3A) sugerează faptul că sorbția colorantului GNB pe rășina schimbătoare de anioni nu se realizează pe suprafața exterioară a monostratului adsorbant. Dimpotrivă, valoarea R_L este de 0,28 rezultat ce se încadrează în intervalul 0-1, indicând faptul că sorbția colorantului GNB pe rășina schimbătoare de anioni Amberlite IRA este favorabilă.

Modelul izotermei Freundlich poate fi utilizat pentru a descrie caracteristicile de sorbție pe o suprafață eterogenă atunci când se formează straturi multiple. Din reprezentarea grafică a $\log Q_e$ vs. $\log C_e$, s-a obținut forma liniarizată a izotermei Freundlich prezentată grafic în figura 4.3B. Valoarea mare a coeficientului de corelație $R^2=0,8710$, sugerează faptul că sorbția colorantului GNB pe rășina schimbătoare de anioni puternic bazică se supune modelului izotermei Freundlich. Astfel, se susține afirmația că, fixarea colorantului GNB se realizează pe centrul de schimb de pe suprafața eterogenă a rășinii.

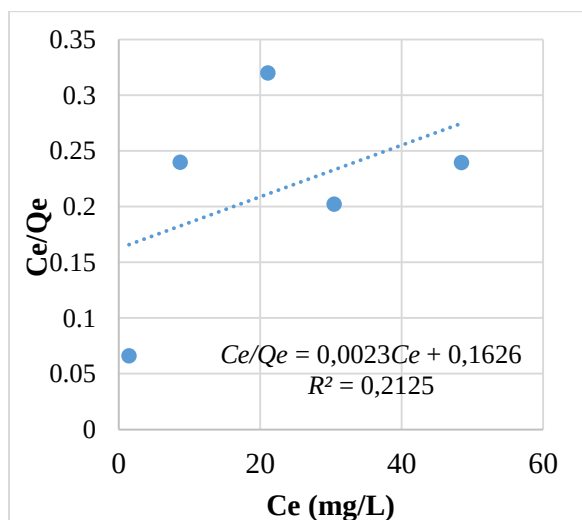
Modelul Temkin-Physev a fost utilizat pentru a descrie în principal interacțiunile adsorbent-adsorbit asupra stratului adsorbant și a verificat ipoteza că, în acest caz, căldura de sorbție va scădea liniar cu suprafața acoperită.

Izoterma Temkin a fost obținută prin reprezentarea grafică a Q_e versus $\ln C_e$, constantele A (L/mg) și B au fost calculate pe baza ecuației liniare. În figura 4.3C este reprezentat grafic izoterma liniară Temkin-Phyzev obținută în urma reprezentării datelor experimentale. Valoarea constantei b de 52 (J/mol) indică faptul că procesul de fixare este de natură exotermă, iar sorbția colorantului GNB pe rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400 nu este influențată de temperatură.

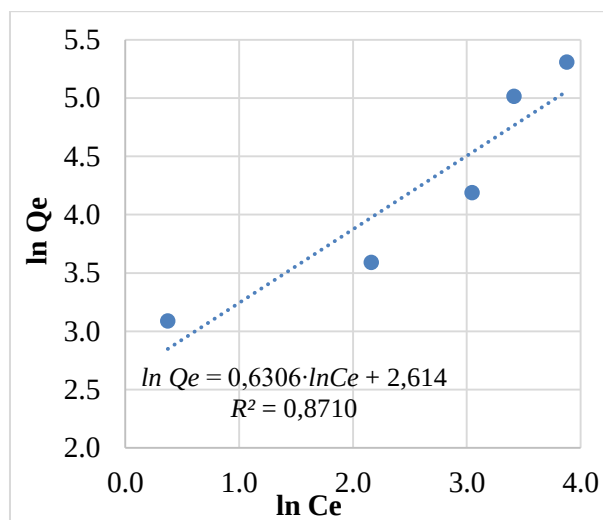
Modelul izotermei Dubinin-Radushkevich a fost aplicat pentru a obține informații despre tipul de fixare și anume dacă interacțiunile care se produc între colorantul GNB și rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400 sunt: fizice, chimice sau de tip schimb ionic. Dacă valoarea lui E variază între 8-16 KJ/mol, fixarea este de tip schimb ionic, dacă E este ≤ 8 KJ/mol, fixarea este de tip fizic dată de legături van der Waals iar dacă $E > 16$ KJ/mol fixarea este de tip chimic.

Constantele izotermei Dubinin-Radushkevich au fost calculate din ecuația liniară obținută din reprezentarea grafică a $\ln Q_e$ vs. ξ^2 iar forma izotermei Dubinin-Radushkevich privind sorbția colorantului GNB pe rășina schimbătoare de anioni Amberlite IRA 400 este reprezentată în figura 4.3D.

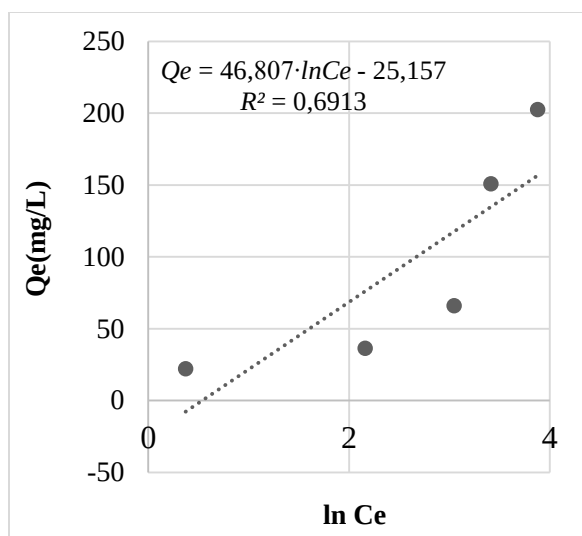
Valoarea de 745 KJ/mol a energiei medii de sorbție obținută în acest studiu este mai mare de 16 KJ/mol. Rezultat ce ne indică faptul că avem un proces de schimb ionic majoritar, căruia i se adaugă și interacțiunile π - π ce apar între nucleele aromatice ale rășinii și între structura naftalen sulfonică a colorantului GNB.



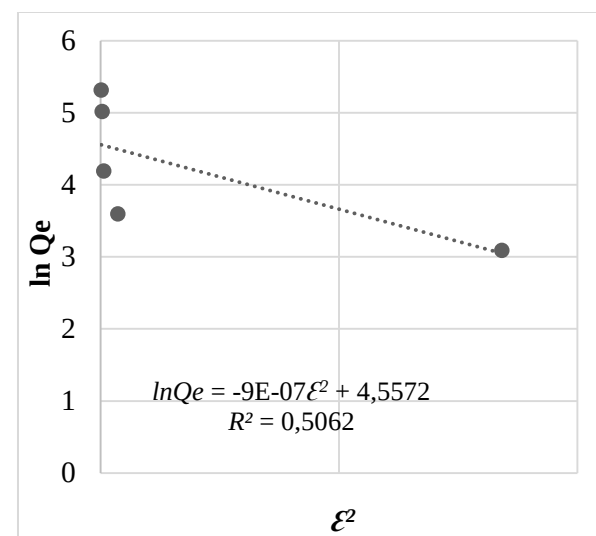
A



B



C



D

Figura 4.3. Formele liniare ale izotermelor: A, Langmuir; B, Freundlich; C, Temkin; D, Dubinin-Radusckheich în cazul fixării colorantului GNB pe rășina anionică puternic bazică Amberlite IRA 400

IV. 3. Decolorarea enzimatică a colorantului GNB

IV.3. Studiul influenței pH-ului asupra eficienței reacției enzimatice

În urma experimentelor valoarea optimă cea mai potrivită pentru activitatea lacazei a fost determinată la pH = 4 (figura 4.4), iar acest rezultat este susținut și de faptul că pH-ul optim de decolorare al coloranților a fost de obicei găsit în mediul acid [8]. De asemenea, în urma testării menționăm faptul că decolorarea colorantului GNB a înregistrat un nou maxim al activității enzimatice în condiții alcaline la pH=9 (figura 4.4).

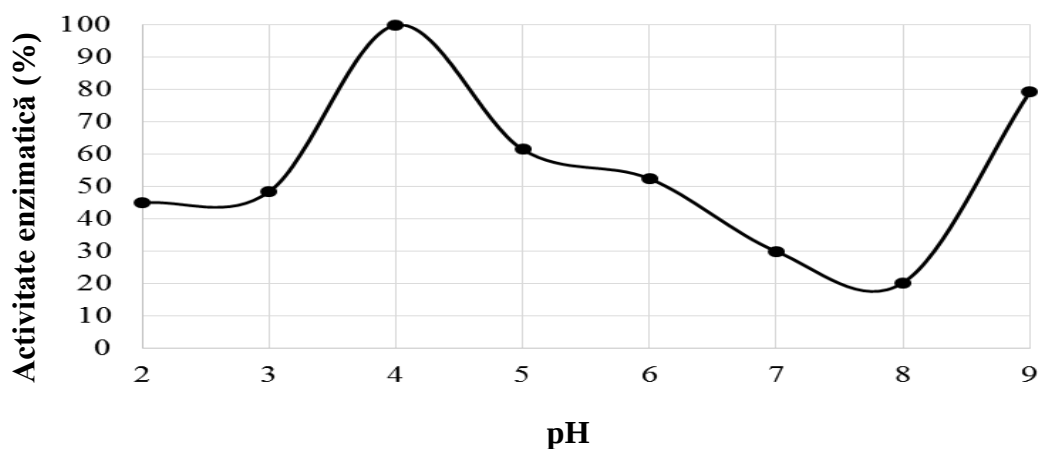
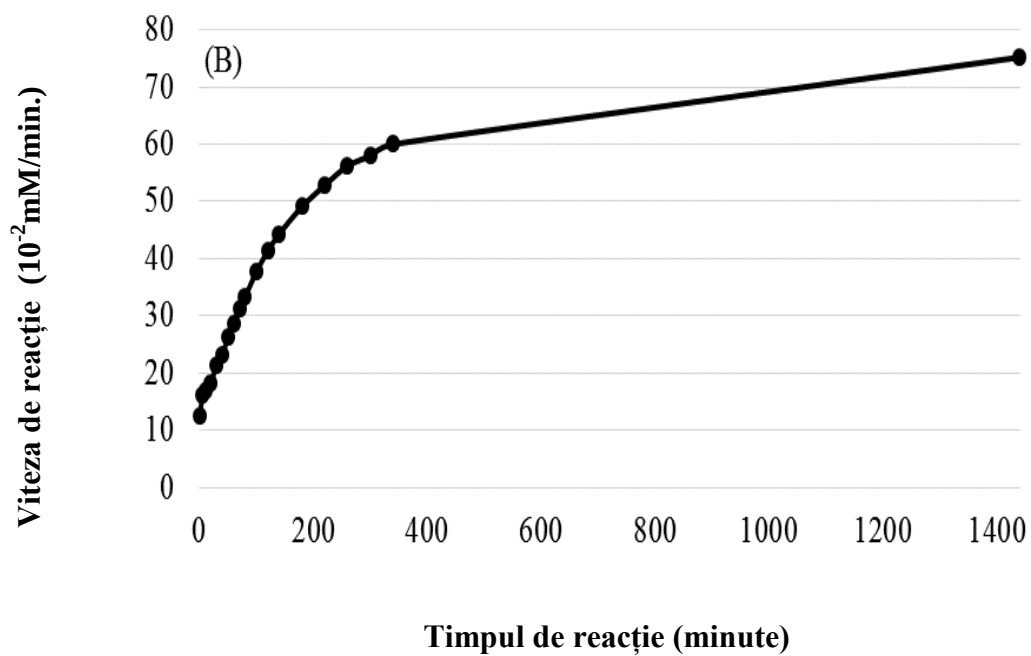
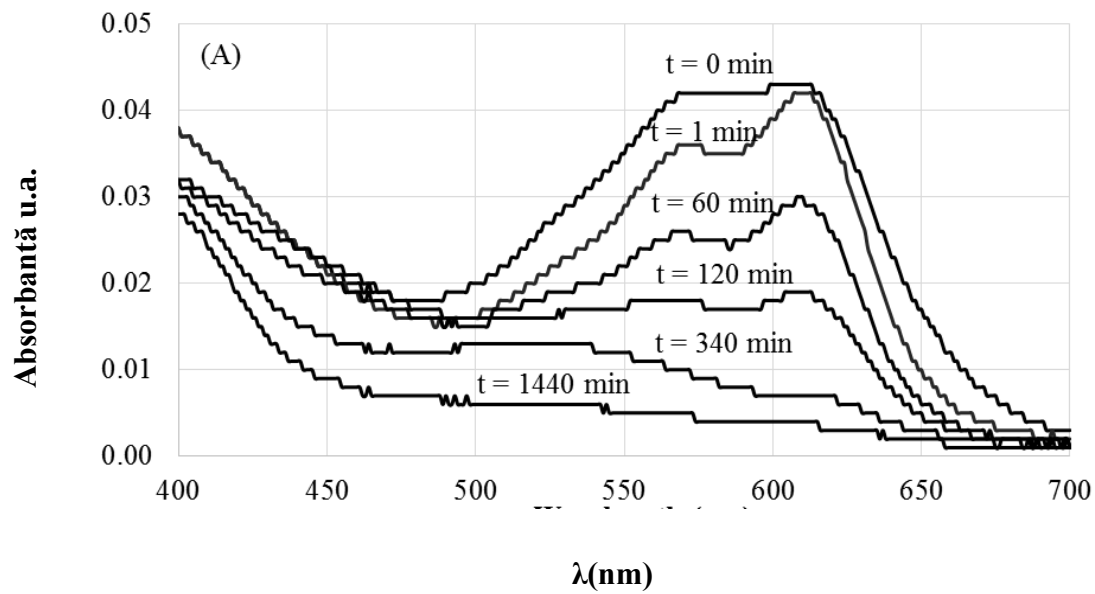


Figura 4.4. Influența pH-ului asupra decolorării concentrației de colorant GNB folosind lacaza

IV.3.2. Efectul concentrației colorantului GNB asupra eficienței decolorării

Condițiile de degradare ale colorantului GNB de către lacază au fost stabilite pentru valoarea optimă a pH-ului de 4 și o concentrație de 0,01 mM de GNB ce a fost incubată până la 1440 de minute în prezența a 0,01 U/mL (figura 4.5). Decolorarea a fost monitorizată spectrometric la lungimea de undă cuprinsă între 400-700 nm iar domeniul optim luat în considerare a fost de la 550-650 nm (figura 4.5A). Rezultatele au arătat o decolorare rapidă până la 400 de minute iar maximul decolorării (de 75,2 %) a fost obținut la 1440 minute (figura 4.5B). Reacția procesului de decolorare a urmat o cinetică de ordinul 1, conform următoarei ecuații: $A = 0,2258C + 14,394$, $R^2 = 0,9912$, în ceea ce privește timpul de reacție de până la 1440 de minute (figura 4.5C).



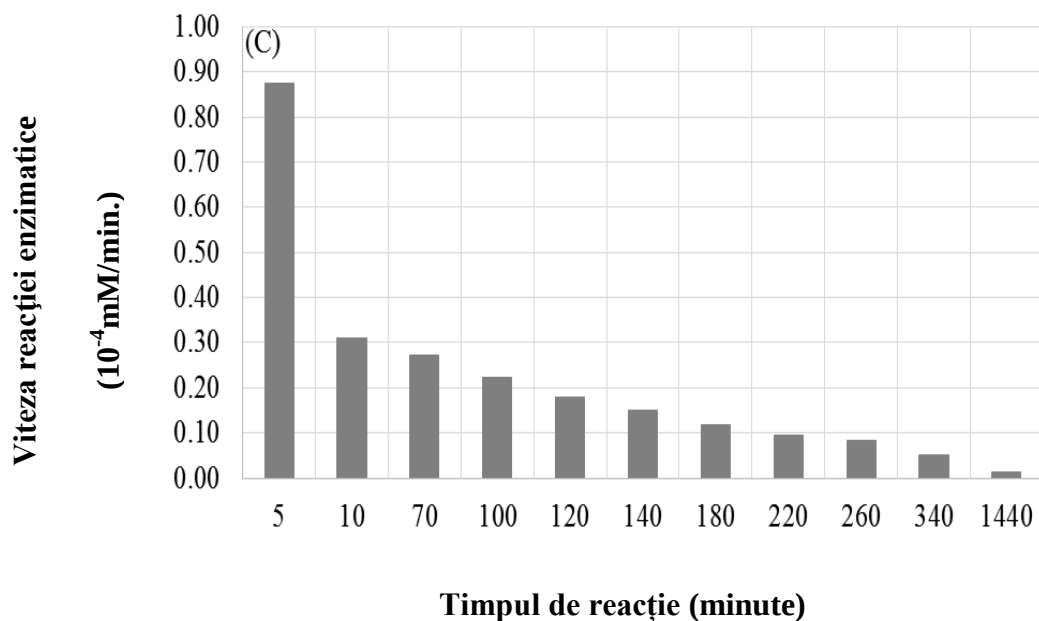


Figura 4.5. Viteza de reacție a lacazei monitorizată spectrofotometric prin decolorarea concentrației de 0,01 M GNB, pH =4, figura A; eficiența de decolorare este exprimată procentual în raport cu timpul de reacție (minute), figura B; variația activității enzimatică a lacazei a fost măsurată ca și concentrație decolorată pe minut, figura C. Activitatea enzimatică a lacazei a fost măsurată în domeniul 400-700 nm, comparativ cu controlul (lacaza incubată în absența substratului) $t=0$ minute.

CAPITOLUL V

TULPINA DE PORUMB CA SCHIMBĂTOR DE IONI NATURAL PENTRU ÎNDEPĂRTAREA POLUANȚILOR PERICULOȘI

Proprietățile de schimbător de ion ale biomasei rezultate din recoltarea tulpinii de porumb ajunsă la maturitate au fost evaluate în cadrul acestui studiu. Structura acestui biomaterial este compusă din lignină, celuloză, hemiceluloză, proteine vegetale și compuși ce conțin grupări funcționale ce pot favoriza reținerea cationilor metalici din soluție printr-un mecanism de schimb ionic.

Parametrii care influențează echilibrul de schimb ionic au fost evaluați prin studiul influenței timpului de contact (0-120 de minute), a pH-ului (tulpina încărcată cu cationi metalici a fost regenerată cu soluții de HNO_3 de concentrație 1M și 4M) și a concentrației inițiale (domeniul studiat a fost în intervalul de concentrații 0,2 - 0,7mg/L). Echilibrul de schimb ionic care se stabilește între cationii metalici și tulpina de porumb a fost studiat din punct de vedere cinetic și au fost construite izotermele de sorbție. În plus, au fost utilizate tehnici de caracterizare a suprafeței biomaterialului precum microscopie electronică de suprafață (SEM) și spectrometrie de absorbție moleculară în IR cu reflexie totală atenuată (FTIR-ATR). Ulterior biomaterialul a fost testat pentru fixarea unor cationi anorganici din apele reziduale și din sedimentele iazurilor de decantare din regiunile miniere [9]. În figura 5.1A este prezentată imaginea tulpinii de porumb ajunsă la maturitate iar în figura 5.1B este redată tulpina de porumb mărunțită.

A)



B)



Figura 5.1. Tulpina de porumb ajunsă la maturitate (A), tulpina de porumb mărunțită folosită pentru studiile de schimb ionic (B)

V.1. Testarea tulpinii de porumb pentru reținerea cationilor metalici din soluții sintetice

Inițial studiul de reținere al cationilor metalici pe tulpina de porumb activată a fost realizat folosind soluții de concentrație 0,02 mg/L de 21 elemente metalice. La această concentrație s-a observat o afinitate puternică a tulpinii de porumb activată pentru următorii cationi metalici existenți în soluția sintetică astfel: Mo(VI) 91%, Pb(II) 73,7%, Sb(III) 37,3%, în schimb ce pentru alți cationi metalici s-a observat o reținere mai slabă, cum ar fi : Se(IV) 19,5 %, Cr(III) 15%, Tl(III) 11,6% și V(II) 4,60%, în timp ce următorii cationi nu au fost reținuți: As(III), Cd(III), Mn(II), Ni(II), Zn(II) și Li(I). Rezultatele obținute reprezintă media a 2 determinări experimentale.

Selectivitatea tulpinii de porumb a fost evaluată experimental prin intermediul studiilor izotermelor de sorbție și a modelelor cinetice pentru Mo(VI), Pb(II) și Sb(III). Acești cationi au avut cea mai mare concentrație reținută pe tulpina de porumb. Ulterior, selectivitatea tulpinii de porumb a fost evaluată experimental prin intermediul studiilor izotermelor de sorbție și a modelelor cinetice pentru Mo(VI), Pb(II) și Sb(III).

V.2. Studiul parametrilor care influențează echilibrul de schimb ionic

V.2.1. Studiul influenței timpului de contact

Influența timpului de contact a fost studiată în intervalul 0-120 de minute. După cum se observă în figura 5.2. echilibrul de schimb ionic a fost atins în intervalul 80-100 minute, sorbția a fost rapidă în primele 80 de minute. Pe de altă parte creșterea suplimentară a timpului de la 80 la 120 de minute nu a modificat semnificativ cantitățile reținute, ce au variat de la 0,280, 0,292 până la 0,295 mg în cazul Mo(VI). Pentru Sb(III) s-au determinat următoarele cantități reținute pe masa de tulpină de porumb activată, care au variat de la 0,260, 0,268 până la 0,276 mg. Pentru Pb(II) au fost determinate următoarele cantități reținute de 0,110, 0,120 și 0,120 mg. Cantitățile reținute de Sb(III) și Mo(III) au fost de aproximativ două ori mai mari decât cele pentru Pb(II), figura 5.2. Având în vedere că structura biomaterialului nu este foarte omogenă se poate presupune că accesul cationilor metalici la grupările ionizabile s-ar realiza mai greu, prin urmare un timp de 100 de minute este suficient pentru atingerea echilibrului.

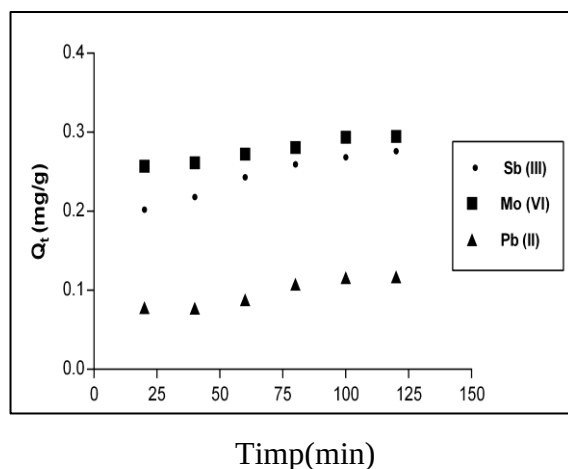


Figura 5.2. Datele experimentale în cazul influenței timpului de contact asupra sorbției Sb(III), Mo(VI) și Pb(II) pe tulpina de porumb

V.2.2. Studiul stabilității cationilor reținuți pe tulpina de porumb

Studiul stabilității cationilor reținuți pe tulpina de porumb a fost verificată folosind soluții de HCl 1M și 4M. După cum se observă în figura 5.3, echilibrul de schimb ionic în cazul Co(II) și Pb(II) nu este influențat de HCl 1M, în schimb ce soluția de HCl 4M îndepărtează în mare parte toți cationii cu excepția Mo(VI) și Tl(III); pentru alți cationi, tendința îndepărtării acestora din tulpina de porumb se supune regulilor teoretice.

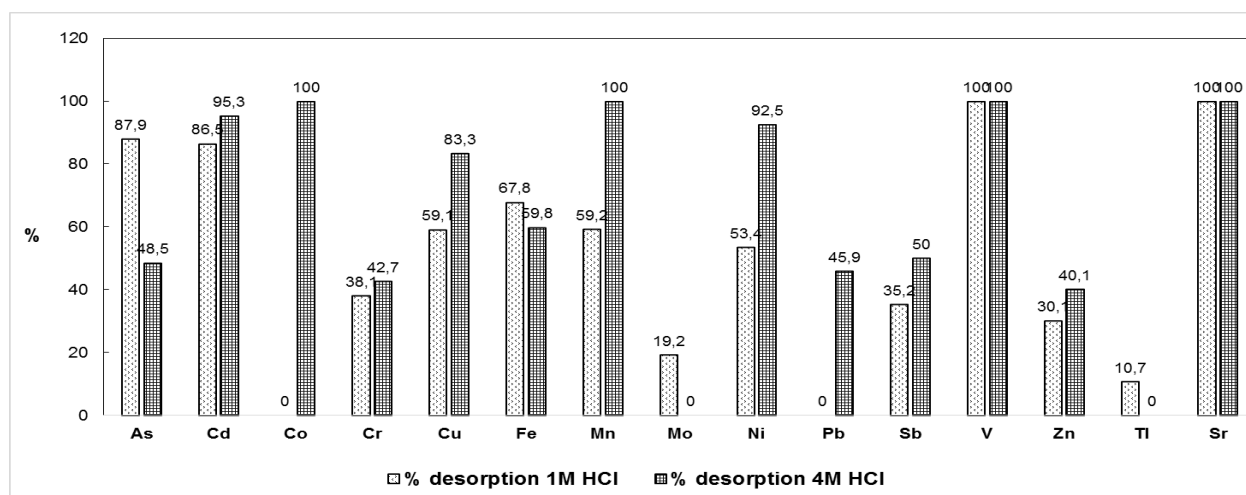


Figura 5.3. Desorbția cationilor metalici din tulpina de porumb folosind HCl 1M și 4M

V.3. Studiul izotermelor de sorbție

Echilibrul de schimb ionic care se stabilește între tulpina de porumb mărunțită și cationii metalici studiați a fost caracterizat folosind cele mai studiate izoterme de sorbtie Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushchevici [10]. Acestea au fost folosite pentru a modela datele experimentale și pentru a obține informații despre procesul de sorbtie ce implică reținerea cationilor metalici pe tulpina de porumb.

Dintre izotermele studiate cea mai mare valoare a coeficientului de corelație a fost obținută pentru Mo(VI) $R^2=0,9995$ care a fost mai mare ca cel obținut pentru Sb(III) cu $R^2=0,9853$ și Pb(II) cu $R^2=0,8660$ pentru modelul izotermei Freundlich.

Pe de altă parte cea mai mare capacitate de sorbție determinată a fost de 0,4475 mg/g pentru Sb(III) urmat de Mo(VI) cu 0,3804 mg/g și Pb(II) cu 0,2807 mg/g folosind modelului izotermei Langmuir. În plus constantele R_f și n calculate pentru ambele izoterme Langmuir și Freundlich au indicat o sorbtie favorabilă a Sb(III), Mo(VI) și Pb(II) pe biomaterialul folosit. Astfel, valorile R_f de 0,3820; 0,6263 și 0,8601 obținute pentru Sb(III), Mo(VI) și Pb(II) s-au încadrat în intervalul (0-1) impus pentru această constantă. Mai mult, valorile constantei Freundlich n calculate folosind datele experimentale au fost de 1,8293; 2,3674 și 1,3870 pentru Sb(III), Mo(VI) și Pb(II), fiind mai mari decât 1, condiția impusă pentru această constantă.

Mai mult izoterma Dubinin–Radushkevich confirmă ipoteza de lucru a acestui studiu conform căruia cationii metalelor se rețin pe tulpina de porumb prin schimb ionic. Valoarea energiei medii de sorbtie a fost mai mare de 16 KJ/mol pentru toți cationii studiați.

În final, caldura procesului de schimb ionic b_T a fost calculată folosind izoterma Temkin-Phyzev, iar rezultatele obținute experimental au sugerat o interacțiune puternică între cationi și tulpina de porumb. Coeficienții de corelație determinați au fost: 0,9688, 0,9682 și 0,8362 pentru Sb(III), Mo(VI) și respectiv Pb(II). Aceste rezultate au fost mai mici raportate la restul modelelor studiate, prin urmare acest model nu poate fi utilizat pentru a descrie sorbția cationilor studiați.

V. 4. Studii cinetice ale echilibrului de schimb ionic

Cinetica reținerii ionului metalic este un parametru important în proiectarea sistemelor de tratament al apei uzate, astfel configurarea coloanelor depinde de viteza procesului de sorbție. O cinetică rapidă va facilita proiectarea unei coloane cu o lungime mai mică, în timp ce o viteză de sorbție lentă va necesita coloane lungi pentru a evalua la maxim potențialul de sorbție al biomaterialului. Viteza de sorbție pe suprafața biomaterialului depinde de mai mulți factori cum ar fi proprietățile structurale ale sorbentului, concentrația inițială și interacțiunea dintre analit și centrul activi ai sorbentului. Modelele cinetice studiate au fost: Lagergren, Morris–Weber, Elovich și Modelul cinetic de ordin doi [11-12]; aplicabilitatea acestor modele a fost evaluată pe baza coeficienților de corelație. Din reprezentările grafice ale $\log(q_e - qt)$ în funcție de timp, din pantele și ordonatele la origine s-au determinat constantele vitezei de ordinul unu, $k(\text{min}^{-1})$ și capacitățile de sorbție la echilibru $q_e(\text{mg/g})$. Valorile determinate pentru $q_{e \text{ exp.}}$ de 0,2769; 0,2947 și 0,1171 (mg/g) nu sunt în concordanță cu rezultatele $q_{e \text{ calc.}}$ de 6,2187, 6,0632 și 5,4288 (mg/g) pentru Sb(III), Mo(VI) și respectiv Pb(II) aplicând modelul cinetic de ordin unu.

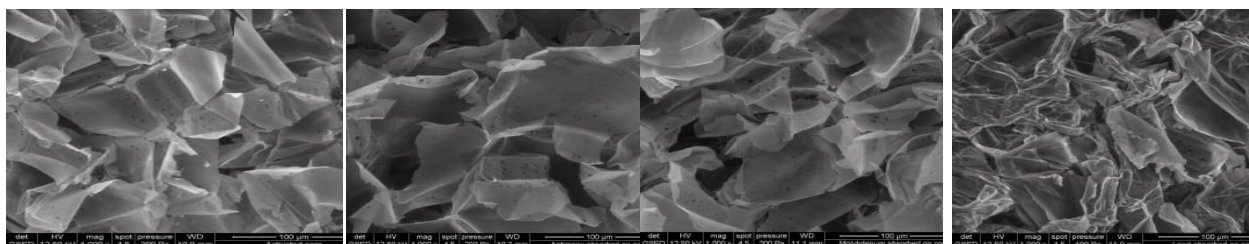
Modelul cinetic Morris-Weber descrie sorbția Sb(III), Mo(VI) și Pb(II) atunci când dreptele obținute în urma reprezentării grafice a lui $qt(\text{mg/g})$ în funcție de $t^{0,5}(\text{min}^{-1})$ trec prin zero. Cantitățile de Sb(III), Mo(VI) și Pb(II) reținute pe suprafața tulpinii de porumb au fost determinate din ordonatele la origine. Valorile determinate pentru ordonatele la origine sunt diferite de zero și au fost: 0,1432; 0,2239 și 0,0378 pentru Sb(III), Mo(VI) și respectiv Pb(II) iar rezultatele calculate pentru coeficienții de corelație au fost mai mici decât pentru restul modelelor studiate. Aceste rezultate ne indică faptul că acest model nu descrie cinetica de sorbție a cationilor studiați.

Constantele de viteză de ordin doi, $k_2(\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}))$ ale procesului de sorbție precum și capacitățile maxime $q_e(\text{mg/g})$ au fost determinate din reprezentarea grafică a raportului t/qt în funcție de t . Rezultatele determinate pentru $q_{e \text{ calc.}}$ au fost 0,2976, 0,3044 și 0,1392 mg/g, cantități ce sunt apropiate de rezultatele experimentale de 0,2769, 0,2947 și 0,1171 mg/g pentru Sb(III), Mo(VI) și respectiv Pb(II). Valorile coeficienților de corelație obținute au avut cele mai mari valori comparativ cu restul modelelor studiate. Se poate concluziona că procesul de sorbție se supune teoriei cineticii de ordin doi care se bazează pe ipoteza că viteza cu care cationi metalici sunt reținuți pe tulpina de porumb este controlată de schimbul ionic.

Valorile mici ale coeficienților de corelație determinate aplicând modelul cinetic Elovich au sugerat că acest model nu descrie cinetica de sorbție a cationilor studiați pe tulpina de porumb.

IV.5. Caracterizarea tulpinii de porumb prin studii de microscopie electronică de suprafață (SEM)

Probele de biomaterial încărcate cu Mo(VI), Sb(III) și Pb(II) au fost analizate prin verificarea modificărilor morfologice, față de biomaterialul activat folosit ca probă de control. Imaginile obținute folosind microscopia electronică de suprafață (SEM) înregistrate sunt prezentate în figura 5.4. Aceste analize subliniază existența unei cuantificări și anume pentru Mo(VI) de 2,12% și a Sb(III) de 2,94% peste linia de bază.



control

Sb(III)

Mo(VI)

Pb(II)

Figura 5.4. Imaginea morfologică a probelor studiate

V.6. Studii prin spectrometrie de absorbție moleculară în IR cu reflexie totală atenuată (FTIR-ATR)

Au fost efectuate studii spectrale prin spectrometrie IR, tehnica FTIR-ATR. Forma spectrelor prezentată în figura 5.5 este asemănătoare cu excepția benzii de la 1730 cm^{-1} aparținând grupării COO^- care la interacțiunea cu cationi diferiți scade în intensitate. În plus, s-au observat noi maxime la aproximativ 1692 cm^{-1} . Cele mai semnificative diferențe spectrale au fost observate în cazul interacțiunii cu ionii de Pb(II), acest lucru fiind în concordanță cu modificările morfologice observate în imaginile SEM.

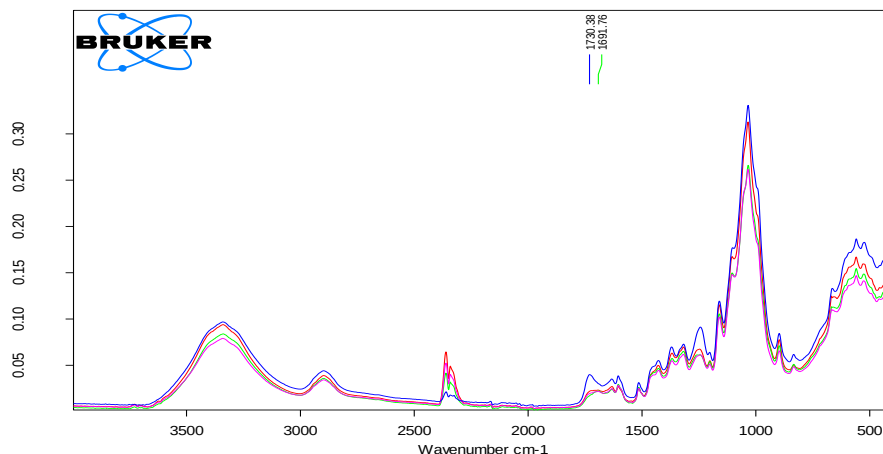


Figura 5.5. Spectrele FTIR-ATR ale **tulpinii de porumb**, **tulpină de porumb+Mo(VI)**, **tulpină de porumb + Sb(III)**, **tulpină de porumb +Pb(II)**

V.7. Reținerea cationilor metalici din probe de apă uzată și din levigatele sedimentelor miniere pe tulpina de porumb

Atunci când este folosit pentru purificarea apelor uzate acest biomaterial are capacitatea de a îndepărta, în diferite procente aproape toți cationii investigați. S-a remarcat îndepărtarea Sb(III), împreună cu a Mo(VI) și V(II) din probe de apă reziduale foarte acide. În funcție de concentrația cationilor metalici din probele de levigat se observă procente îndepărtate diferit în materialul vegetal reprezentat de tulpina de porumb.

Astfel, este știut faptul că rășina schimbatoare de cationi are afinitate mare pentru soluțiile concentrate indiferent de sarcina și volumul cationilor metalici, acest comportament este evidențiat și în cadrul acestor experimente pe baza rezultatelor prezentate în figurile 5.6, 5.7, 5.8 și 5.9.

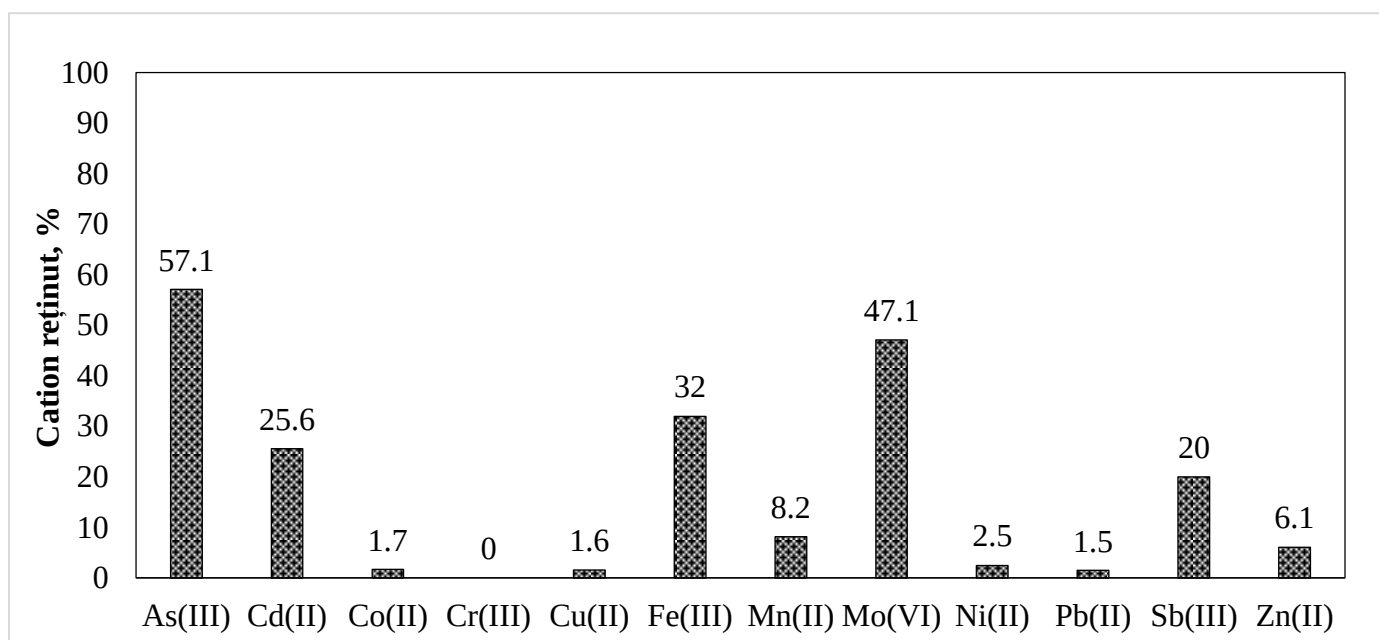


Figura 5.6. Procente de cationi metalici reținute din soluția de levigat folosind procesul de schimb ionic, pentru proba 1

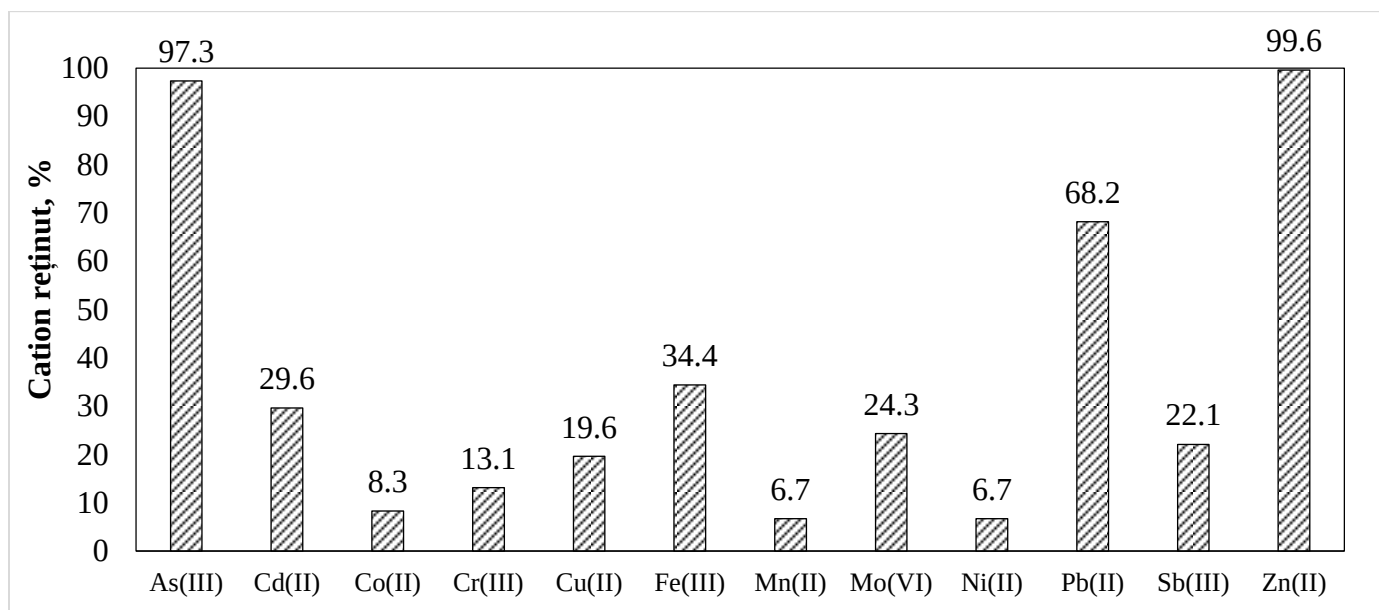


Figura 5.7. Procente de cationi metalici reținute din soluția de levigat folosind procesul de schimb ionic, pentru proba 2

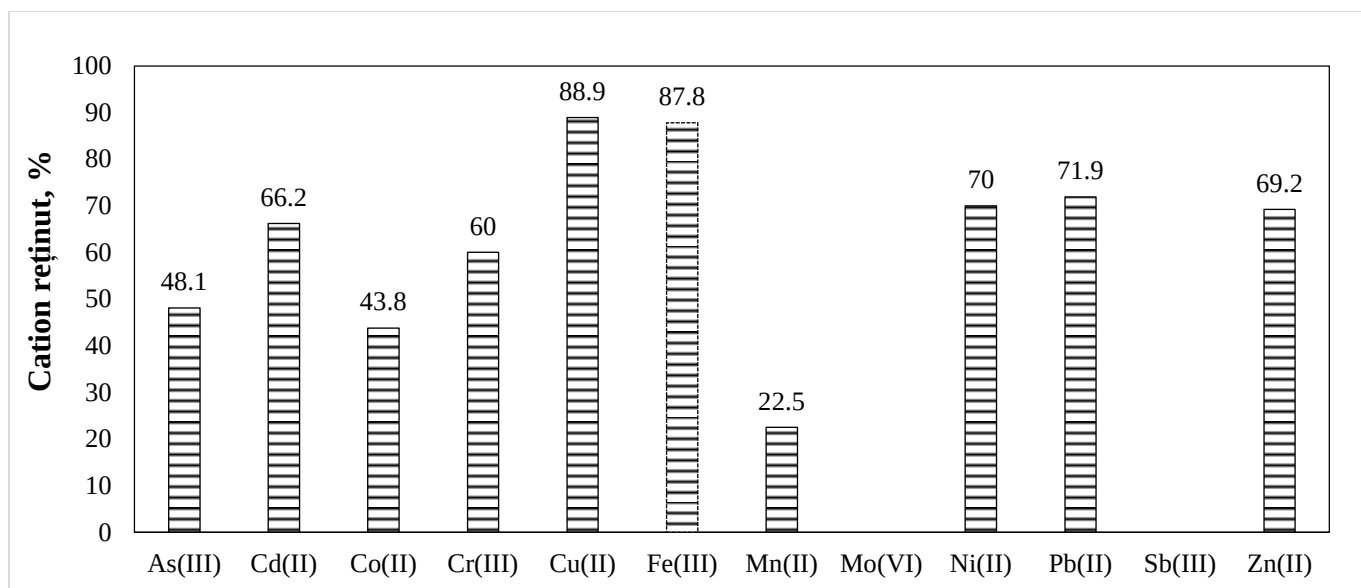


Figura 5.8. Procente de cationi metalici reținute din soluția de levigat folosind procesul de schimb ionic, pentru proba 3

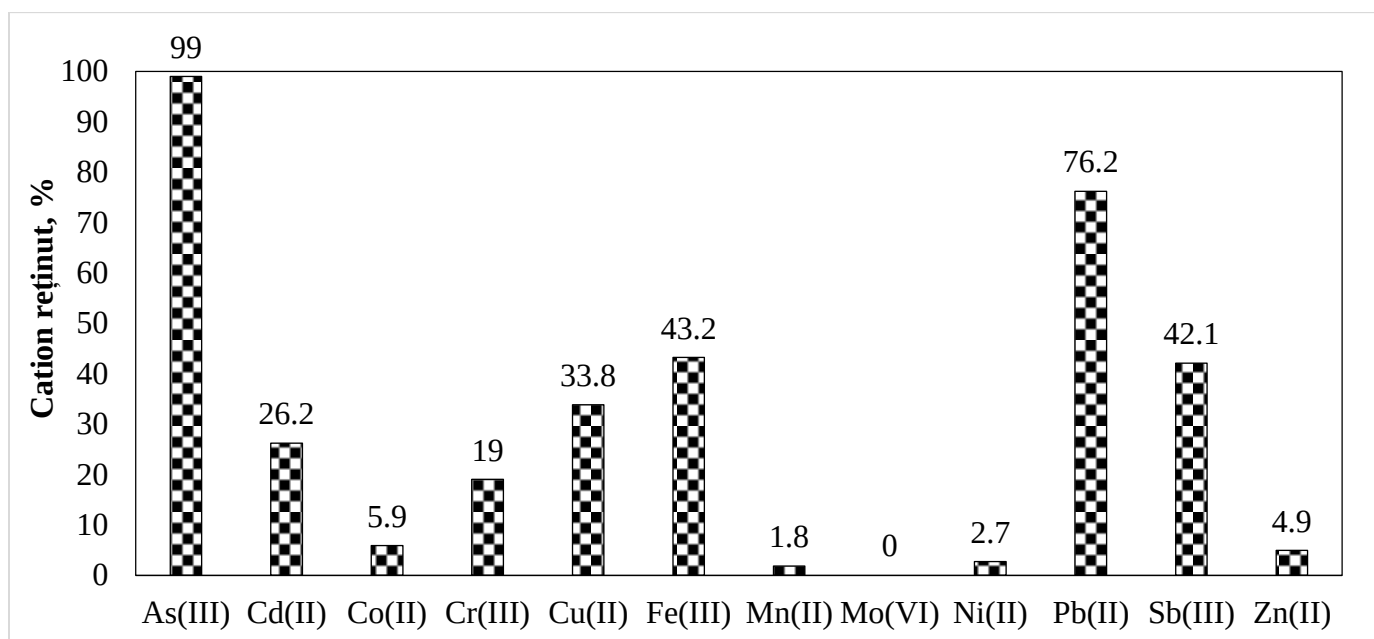


Figura 5.9. Procente de cationi metalici reținute din soluția de levigat folosind procesul de schimb ionic, pentru proba 4

Astfel, în urma studiilor de sorbție tulpina de porumb activată a reținut până la 57,1% As(III), 47,1% Mo(VI), 32% Fe(III), 25,6% Cd(II) și 20% Sb(III) din concentrațiile inițiale

existente în proba supusă analizei de 941; 1,70; 53715; 86,6 și respectiv 5,50 mg/L pentru proba 1 de levigat.

Pentru proba 2 de levigat cationi metalici au fost reținuți astfel: pentru Zn(II) 99,6%, As(III) 97,3%, Pb(II) 68,2%, Fe(III) 34,4%, Cd(II) 29,6%, Mo(VI) 24,3% și Sb(III) 22,1% în timp ce un randament mai scăzut de reținere s-a observat pentru Cu(II) 19,6%, Cr(III) 13,3, Co(II) 8,3 %, Mn(II) și Ni(II) 6,7%.

Tulpina de porumb a reținut următorii cationi: Cu(II) 88,9%, Fe(III) 87,8%, Pb(II) 71,9%, Ni(II) 70%, Zn(II) 69,2%, Cd(II) 66,2 % și Cr(III) 60% raportat la concentrațiile inițiale de 9,0; 2338; 38,1; 6,0; 1309; 15,1 și respectiv 1,50 mg/L pentru proba de levigat 3.

În timp ce pentru proba 4 de levigat speciile cationice au fost reținute astfel: As(III) 99% și Pb(II) 76,2% față de concentrațiile inițiale de 995 și respectiv 50,9 mg/L.

Explicația pentru rezultatele obținute este, conform literaturii de specialitate, următoarea: speciile metalice există în soluție în diferite forme chimice: sub formă de cationi simpli dar și sub forma de combinații organometalice [13-14].

Doar cationii din soluție pot fi reținuți de tulpina de porumb, prin echilibre de schimb între aceștia și ionii H^+ din grupările hidroxil ai structurii materialului vegetal.

Arsenul există sub forma unor specii anorganice, ca acid arsenios H_3AsO_3 , puțin disociat în soluție și acid arsenic H_3AsO_4 .

Rezultatele obținute pentru elementul arsen pot fi explicate prin faptul că acesta există în natură și sub formă de cation organo-metalic [15], care poate participa și el la schimbul ionic. Este un cation mai dificil, astfel ne-am gândit că tulpina de porumb este un material selectiv pentru acest element.

CONCLUZII GENERALE

Atât scopul tezei cât și obiectivele ei au fost îndeplinite, fiind publicate pentru prima dată în literatură articole ce folosesc utilizarea rășinii schimbătoare de anioni puternic bazică Amberlite IRA 400 pentru îndepărtarea a doi coloranți azoici periculoși din mediul înconjurător. Îndepărtarea cationilor metalici s-a realizat pe tulpina de porumb. Prin urmare, acest biomaterial poate fi utilizat ca schimbător de ioni natural, ieftin și eficient ce poate fi folosit ca barieră

suplimentară pentru a preveni scurgerile de poluanți în special cele provenite din iazurile de decantare minieră cât și pentru tratamentul apelor uzate.

Astfel, rezultatele obținute în partea experimentală au arătat că atât metodele fizico-chimice care folosesc schimbători de ioni clasici și neconvenționali, cât și metodele biologice pot contribui sinergic la diminuarea impactului toxic al unor poluanți organici și anorganici.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] N.M. Marin, L. F. Pascu, A. Demba, M. Nita-Lazar, I. A. Badea, H. Y. Aboul-Enein, Removal of the Acid Orange 10 by ion exchange and microbiological methods, *International Journal of Environmental Science and Technology*, (2018). <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2164-2>.
- [2] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of acidic dye by the gel anion exchanger, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 868-874.
- [3] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*, 69 (2006) 210-223.
- [4] H. Esfandian, H. Javadian, M. Parvini, B. Khoshandam, R. Katal, Batch and column removal of copper by modified brown algae *Sargassum bevanom* from aqueous solution, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 8 (2013) 665-678.
- [5] I. Humelnicua, A. Baiceanu, M.E. Ignat, V. Dulman, The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics, *Process Safety and Environmental Protection*, 105 (2017) 274-287
- [6] [1] N.M. Marin, O. Tiron, L.F. Pascu, M. Costache, M. Nita-Lazar, I.A. Badea, Synergistic methodology based on ion exchange and biodegradation mechanisms applied for metal complex dye removal from waste waters, *REVISTA DE CHIMIE*, 69 (2018) 38-44.
- [7] M. Secula, I. Cretescu, M. Diaconu, Adsorption of acid dye eriochrome black t from aqueous solutions onto activated carbon. Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 15 (2014) 1583-1593.

- [8] S. Rodríguez-Couto, Production of laccase and decolouration of the textile dye Remazol Brilliant Blue R in temporary immersion bioreactors, *Journal of Hazardous Materials*, 194 (2011) 297-302.
- [9] N.M. Marin, L.F. Pascu, I. Stanculescu, O. Iordache, D. Jianu, L. Petrescu, I.A. Badea, Maize Stalk as Natural Ion Exchanger for Hazardous Pollutants, *Revista de Chimie*, 68 (2017) 1726-1731.
- [10] T. A. Saleh, A. Sari, M. Tuzen, Chitosan-modified vermiculite for As(III) adsorption from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Molecular Liquids*, 219 (2016) 937-945.
- [11] M.M. Bahar, K.R. Mahbub, R. Naidu, M. Megharaj, As (V) removal from aqueous solution using a low-cost adsorbent coir pith ash: Equilibrium and kinetic study, *Environmental Technology & Innovation*, 9 (2018) 198-209.
- [12] M.H. Dehghani, D. Sanaei, I. Ali, A. Bhatnagar, Removal of chromium(VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies, *Journal of Molecular Liquids*, 215 (2016) 671-679.
- [13] P. Gunkel-Grillon, L.-M. Christine, M. Lemestre, N. Bazire, Toxic chromium release from nickel mining sediments in surface waters, New Caledonia, 12 (2014) 511-516.
- [14] N.R. Damous, A.D.L. Wagener, S.R. Patchineelam, K. Wagene, Baseline Studies on Water and Sediments in the Copper Mining Region of Salobo-3A, Carajas: Amazon, Brazil, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13 (2002) 140-150.
- [15] A.A. Ammann, Arsenic speciation analysis by ion chromatography-a critical review of principles and applications, *American Journal of Analytical Chemistry*, 2 (2011) 27.