

RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC

(RST)

I.OBIECTIVE GENERALE ALE PROIECTULUI

Noile normative europene ce reglementeaza nivelul admis al poluantilor din mediul inconjurator impun dezvoltarea unor sistemele de monitorizare a calitatii factorilor de mediu cu performante superioare celor disponibile in prezent, precum si a unor noi tehnologii de reducere a nivelului de poluare in limitele admise.

Proiectul isi propune sinteza unor noi materiale suport hibride pe baza de silice si utilizarea acestora pentru imobilizarea (bio)complexantilor, care vor fi utilizate ulterior în două direcții: obținerea unor senzori electrochimici cu sensibilitate și selectivitate ridicate și fixarea și recuperarea selectivă a ionilor anorganici din medii apoase diluate poluate.

Obiectivele generale si specifice ale proiectului

- Obținerea și caracterizarea biochelatanților de interes;
- Sinteza și caracterizarea de noi materiale hibride bio-organice-anorganice nanostructurate cu rol de detecție și retenție a ionilor anorganici;
- Procesarea materialelor hibride sintetizate și caracterizate;
- Testarea în laborator a materialelor hibride procesate pentru retenția ionilor anorganici din medii apoase în regim static;
- Elaborarea și caracterizarea unui sistem de detecție utilizând materiale hibride;
- Elaborarea subsistemului de retenție a ionilor anorganici pe materiale hibride și caracterizarea acestuia;
- Realizarea experimentală și testarea sistemului integrat pentru controlul și purificarea apelor poluate.

Proiectul își propune abordarea unor aspecte noi în domeniul tehnologiilor de monitorizare și remediere a calitatii mediului, prin folosirea unor noi materiale hibride bio-organice-anorganice nanostructurate cu proprietăți de retenție selectivă și care să permită elaborarea unui nou sistem integrat de detecție și retenție a ionilor anorganici din medii apoase.

Prezentul proiect este în conformitate cu obiectivele programului 4 și ale priorității tematice 7.1. Materiale avansate, iar obiectivele specifice vizate de activitățile de cercetare aferente proiectului sunt 7.1.6. Materiale și biomateriale pentru creșterea calitatii vieții. Prin aceasta proiectul se încadrează în direcția de cercetare 7. Materiale, procese și produse inovative, urmărind integrarea tehnologică a agenților economici a căror activitate prejudiciază mediul înconjurător, în conformitate cu cerințele și reglementările Uniunii Europene.

Introducerea funcțiilor organice în structura silicică conduce la o creștere a flexibilității filmelor și fibrelor mezoporoase și o reducere a friabilității coloanelor monolit. Funcționalizarea silicilor permite un control riguros al suprafeței, modificarea caracterului hidrofil /hidrofob al acesteia, modificarea reactivității și protecția suprafeței, modificarea proprietăților de ansamblu ale materialului și stabilitatea acestuia față de hidroliză. Acest proiect își propune utilizarea unor (bio)complexanți imobilizați în materiale silicice mezoporoase, pentru decontaminarea apelor uzate de ioni anorganici.

Materialele astfel obținute se vor procesa sub o formă care să permită dezvoltarea unui subsistem de retenție și recuperare selectivă a ionilor anorganici din medii apoase. Aceste materiale se vor testa în laborator, în condiții statice și hidrodinamice.

O altă direcție spre care vor fi canalizate activitățile de cercetare va fi aceea de a găsi noi aplicații în monitorizarea mediului folosind electrozi modificați chimic pentru stripping electrochimic. Noi ne propunem realizarea de senzori miniaturizați care să cupleze mai multe funcții pe aceeași suprafață (permeabilitatea selectivă, preconcentrarea sau cataliză) și care să poată fi încorporați într-un sistem automat de monitorizare în flux. Biosenzorii astfel obținuți vor constitui componenta de bază a subsistemului de detecție (măsurare) a ionilor anorganici. Subsistemele de retenere și detecție a ionilor anorganici elaborate vor fi asamblate într-un sistem integrat de monitorizare. Acesta va fi utilizat pentru realizarea unor studii de caz pentru ape contaminate.

Sistemul de detecție și monitorizare va urmări parametrii la intrarea în sistemul de purificare (retenere) și parametrii la ieșirea din sistemul de retenere, furnizând datele necesare pentru a putea închide circuitul într-o buclă de reglare automată a instalației de purificare. Sistemul de detecție și monitorizare va avea în componența sa, senzorii de detecție precum și un subsistem de achiziție și prelucrare date compus din: sistem informatic de monitorizare și prelucrare date; sistem de achiziție și transmisie date.

Acest echipament este destinat achiziției de mărimi analogice și numerice corespunzătoare traductoarelor din flux, prelucrării lor și prin interfața serială (RS232 sau RS485) comunicarea cu un sistem centralizat de urmărire și control.

II.OBIECTIVELE FAZE III

Etapa a III a ,cu titlul “Sinteza și caracterizarea materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate cu rol de detecție și retenere a ionilor anorganici.

Elaborarea soluției de aplicare în sisteme integrate de monitorizare “,a avut următoarele obiective:

- Obținerea și caracterizarea biochelatanților de interes
- Sinteza și caracterizarea materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate cu rol de retenere selectivă a ionilor anorganici
- Elaborarea soluției optime de aplicare a materialelor hibride în sisteme integrate de monitorizare a calității apei

III REZUMATUL FAZEI

Activitățile desfășurate de parteneri în cadrul etapei a III a din cadrul proiectului au avut ca obiective principale :

- Obținerea și caracterizarea biochelatanților de interes
- Sinteza și caracterizarea materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate cu rol de retenere selectivă a ionilor anorganici
- Elaborarea soluției optime de aplicare a materialelor hibride în sisteme integrate de monitorizare a calității apei

Legat de obținerea și caracterizarea biochelatanților de interes , în cadrul preocupărilor legate de obiectivele contractului de cercetare, activitatea desfășurată în această etapă a avut în vedere următoarele aspecte: (i) obținerea și caracterizarea biochelatanților de interes (metalotioneina) (ii) sinteza și caracterizarea materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate cu rol de retenere selectivă a ionilor anorganici (cele care vor fi folosite pentru experimentele pe coloana) (iii) achiziționarea și instalarea elementelor componente ale modului de testare pentru membrane, modul care va face parte din subsamblul de retenere a ionilor anorganici din medii apoase poluate.

În urma analizei diferitelor soluții propuse în literatura de specialitate și pe baza unor evaluări din punct de vedere al costurilor de obținere a materialelor și al utilizării acestora, pentru realizarea subsistemului de reținere am selectat procedeul membranar, pentru a cărui punere în funcțiune și testare s-a realizat o colaborare cu Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Științe

Biologice și partenerul P3. Aceasta tehnologie va fi testată din punct de vedere al eficienței în reținerea de diverși ioni anorganici din medii apoase poluate pentru punerea la punct a tehnologiei integrate de evaluare și reducere a gradului de poluare.

În ceea ce privește procedeul pe coloana cu umplutură, pentru care am realizat instalația de testare, acesta se va utiliza pentru obținerea și caracterizarea unor micocoloane pentru preconcentrarea ionilor metalici din diverse medii poluate și eliberarea controlată a acestora în vederea analizei prin tehnica FAAS. Aceste coloane vor fi folosite în scop analitic, în vederea creșterii sensibilității tehnicii de analiză mai sus amintită.

Metalotioneina din drojdie de bere s-a obținut și purificat utilizând standul de lucru realizat în etapa anterioară. După caracterizarea biochelatatului, acesta a fost imobilizat în structuri silicice mezoporoase cu tensioactivi structuranti. Materialele hibride bio- anorganice au fost caracterizate din punct de vedere al proprietăților lor texturale și structurale: analiza TG/DTA, spectroscopii UV-Viz solide și DRIFT. În plus, pentru siliciile mezostructurate, s-au utilizat și difracția de raze X, adsorbția-desorbția N_2 sau microscopiile TEM și SEM. În următoarea etapă, aceste materiale, procesate corespunzător aplicației urmărite vor fi testate pentru determinarea capacităților de reținere selectivă a ionilor de cupru din soluții polimetalice.

Pe baza datelor experimentale obținute putem spune că aceste materiale pot fi folosite cu succes la elaborarea subsistemului de reținere a ionilor anorganici din medii apoase poluate. Varianta pe care am ales-o pentru testare și asamblare este cea care utilizează procedeul membranar.

Activitățile pentru sinteza și caracterizarea materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate cu rol de reținere selectivă a ionilor anorganici, au urmărit sinteza și caracterizarea a 4 tipuri de silice mezostructurate din care s-au selectat 2. Acestea au fost sintetizate și funcționalizate în sarje repetate obținându-se câte 10 g de material care vor permite obținerea, în faza următoare a unor suprafețe mai mari de membrane compozite și variația compoziției acestora în scopul testărilor în scopul purificării apelor uzate în celulele de permeație.

S-a urmărit de asemenea incorporarea unor suporturi anorganici funcționalizați cu glicidoxipropiltriethoxisilan, aminopropiltriethoxisilan sau mercaptopropiltriethoxisilan și metalotioneina în matricea unui polimer organic și caracterizarea membranelor compozite obținute.

În această fază s-au realizat studii experimentale privind sinteza de materiale cu silice prin utilizarea de surfactanți ionici și neionici. În acest scop s-au utilizat următoarele tipuri de surfactanți neionici: bromura de hexadeciltrimetil amoniu și neionici: octilfenol ($OPEO_{10}$) (Triton X-100) și „block” copolimerul etilenoxid-propilen oxid- etilenoxid ($EO_{76}-PO_{30}-EO_{76}$) (Pluronic F68), „block” copolimerul etilenoxid-propilen oxid- etilenoxid ($EO_{76}-PO_{30}-EO_{76}$) (Pluronic 123). Sinteza s-a realizat după mecanismul ansamblurilor neutre bazate pe formarea legăturilor de hidrogen în urma interacției dintre grupările polietilenglicol ale surfactantului (N^0) și tetraetil ortosilicatul hidroxilat (I^0). Structurile mezoporoase de silice s-au obținut la temperatura camerei sau prin tratament hidrotermal. Precipitatele obținute s-au filtrat, uscat în aer și apoi calcinat în aer la $550\text{ }^\circ\text{C}$. Rezultatele măsurătorilor de adsorbție-desorbție au pus în evidență formarea unor structuri mezoporoase tipice materialelor de tip SBA și a unei distribuții înguste a dimensiunilor porilor. Materialele sintetizate au fost calcinate la $550\text{ }^\circ\text{C}$ în curent de azot și apoi în aer timp de 6 ore. După sinteza și calcinarea pulberile obținute au fost caracterizate prin microscopie electronică (SEM, TEM) și adsorbție-desorbție de azot. Pentru a evidenția caracteristicile structurale ale formațiunilor mezoporoase ale bloc copolimerilor în comparație cu surfactanții cu masă moleculară mică, rezultatele surfactanților de tip Pluronic au fost comparate cu cele obținute pentru Triton X-100. În molecula acestui surfactant, partea hidrofobă este constituită din lanțul octilfenil iar partea hidrofilă, din segmente PEO având un grad de etoxilare mediu real de aproximativ 10. Valorile CCM înregistrate pentru Pluronic și pentru Triton X-100 sunt comparabile iar obținerea de sisteme mezoporoase în ambele cazuri, indică o organizare accentuată a moleculelor acestor surfactanți în soluții apoase. S-au sintetizat astfel silicii mezoporoase de tipul MCM-41 și SBA-15, care au fost funcționalizate cu 3-aminopropil trimetoxisilan printr-un procedeu post-sinteză. Analizele structurale și texturale au confirmat că solidul mezoporos și-a păstrat caracteristicile de material bine organizat după funcționalizare. Prezența grupărilor aminice în interiorul mezoporilor a fost pusă în evidență prin

analize termogravimetrice și spectroscopice. Rezultatele studiului experimental realizat au aratat ca silicele mezostructurate pot fi functionalizate conservandu-si structura si morfologia in mare parte. Se observa inasa o scadere a dimensiunii porilor si o scadere a gradului de ordonare. Deasemenea are loc o scaderea a suprafetei specifice si a dimensiunii porilor.

Studiul experimental realizat a urmarit deasemenea prepararea de membrane compozite obtinute prin incorporarea in matrici polimerice a unor materiale hibride pe baza de silice mezostructurata cu biocomplexanti. In aceasta etapa s-a selectat ca polimer pentru realizarea membranelor compozite polisulfona (PSF), unul din cei mai utilizati polimeri, din care se obtin membrane flexibile, rezistente chimic si cu bune proprietati mecanice si de transport. S-au preparata astfel trei tipuri de membrane compozite, respectiv:

- 1) M1 - Sol.10% (conc. masica) polisulfona + 4% Cu-MT-DAVICAT-50-NH₂
- 2) M2 - Sol.10% (concentratia masica) polisulfona+ 4% DAVICAT-50- SH
- 3) M3 - Sol.10% (concentratia masica) polisulfona + 2% Cu-MT Si

Compusii hibridi organic-anorganic utilizati au fosta obtinuti prin imobilizarea metalotioneinei - *Sacharomyces cerevisiae* Cu-MT pe 2 tipuri de supoti de silice functionalizati cu glicidoxipropiltriectoxisilan, amionopropiltriectoxisilan sau mercaptopropiltriectoxisilan. Morfologia suprafetei si a sectiunii transversale a membranelor preparate s-au studiat prin microscopie electronica SEM. Distributia marimii porilor s-a realizat cu ajutorul porometriei de lichide. Rezultatele obtinute prin porometrie de lichide au fost in concordanta cu cele obtinute prin microscopie electronica. Rezultatele obtinute au condus la urmatoarele concluzii:

- Silicea obtinuta prin tratament hidrotermal asista de surfactanti prezinta o structura poroasa ordonata, distributii inguste ale dimensiunilor porilor si mezopori
- Proprietatile particulelor de silice sunt determinate de parametrii procesului de sinteza precum:pH, dispersie a surfactantului si precursorului de silice in solutia de sinteza, temperatura si programul de calcinare.
- Dintre materialele obtinute s-au selectat silicea de tip MCM-41 , obtinuta cu surfactant ionic si SBA-15, obtinuta cu surfactant neionic.
- Formele de silice mezostructurata selectionate ca suport au fost finctionalizate cu grupari amina in scopul imobilizarii enzimelor.
- S-au sintetizat din materialele selectionate cantitati mai mari, in sarje repetate observandu-se reproductibilitatea metodei.
- Materialele sintetizate si functionalizate s-au caracterizat prin microscopie electronica SEM si TEM, adsorbție-desorbție de azot, difractie de raze X, analiza termica si spectroscopie IR.
- Rezultatele obtinute au indicat un efect nesemnificativ al functionalizarii asupra morfologiei, structurii poroase si gradului de ordonare a acesteia.
- S-a realizat incorporarea a 3 tipuri de pulberi bio-organice-anorganice nanostructurate in reseaua polimerica a polisulfonei obtinand-se membrane compozite.
- Membranele compozite cu si fara suport si cu grad diferit de reticulare (micro si ultrafiltrare) au fost caracterizate prin microscopie electronica SEM si porometrie.
- Incorporarea pulberilor oxidice in solutii polimerice organice este favorizata de dimensiuni reduse ale particulelor, de uniformitatea si forma acestora.
- Membranele obtinute prezinta mezopori cu diametru mediu cuprins intre 2,8-3,3 nm.
- Imaginile SEM au indicat o distributie uniforma a particulelor de silice in masa polimerului organic si aglomerarea lor in porii suprafetei superioare a membranei.
- Canalele si orientarea acestora in membranele compozite sunt similare celor din membranele polimerice.
- In fazele urmatoare se va urmari obtinerea unor suprafete mai mari de membrane compozite cu compozitie si structura variabila si se vor testa membranele in celula achizitionata in acest scop in cadrul proiectului.

In elaborarea solutiei optime de realizare a unui sistem integrat de detectie si monitorizare utilizand aceste materiale hibride s-a luat in considerare rezultatele si informatiile transmise de parteneri

Elaborarea sistemului de achizitie , transmitere si prelucrare date ,care face legatura intre cele doua sisteme de detectie si de retinere, va fi elaborat in concordanta cu conditiile cerute de cele doua sisteme.

Sistemul de monitorizare va fi proiectat intr-o structura flexibila deschisa , putind fi utilizat in diverse aplicatii de sine statator

Rezultatele obtinute in cadrul proiectului au fost disseminate, pana in prezent, la manifestari stiintifice nationale si internationale ,rezultatele se gasesc in anexa Indicatori generali si specifici de rezultate