

RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC

(RST)

I.OBIECTIVE GENERALE ALE PROIECTULUI

Prezentul proiect este în conformitate cu obiectivele programului 4 și ale prioritatii tematice 7.1. Materiale avansate, iar obiectivele specifice vizate de activitatile de cercetare aferente proiectului sunt 7.1.6. Materiale si biomateriale pentru cresterea calitatii vietii. Prin aceasta proiectul se incadreaza in directia de cercetare 7. Materiale, procese si produse inovative, urmărind integrarea tehnologică a agenților economici a căror activitate prejudiciază mediul înconjurător, în conformitate cu cerințele și reglementările Uniunii Europene. Se estimeaza ca directia de cercetare in care se incadreaza tema proiectului – Materiale, procese si produse inovative, – va juca un rol si mai important in FP7, incadrandu-se astfel printre prioritatile de cercetare-dezvoltare ale programelor europene. Noile materiale hibride bio-organice-anorganice nanostructurate, ce urmeaza a fi sintetizate si procesate in vederea realizarii unui sistem integrat de detectie si retinere a ionilor de metale grele din medii apoase, se incadreaza in tipurile de materiale obtinute prin tehnologii avansate, cu aplicatii in obtinerea de microdispozitive (senzori) – in conformitate cu cerintele EuMaT. De asemenea, tematica proiectului propus se incadreaza în ariile tematice propuse și dezvoltate în cadrul programelor naționale. Managementul domeniului calității apelor, conform directivelor Uniunii Europene- Water Framework Directive WFD (2000/60/EC,2000)- impune dezvoltarea unor noi sisteme analitice de monitorizare a prezenței ionilor anorganici în apele de suprafață sau subterane si de reducere a nivelului acstora pana la limitele admise. Necesitatea dezvoltării unor noi tehnici analitice, care să permită detecția ionilor anorganici la nivel de urme în apele subterane sau de suprafață, este o consecință a neadecvării celor câteva metode analitice folosite în mod frecvent în laborator (AAS, ICP-MS) condițiilor de mediu. În acest scop, rezultatele cercetarii din cadrul proiectului pot conduce la obținerea unor senzori electrochimici miniaturizați care să ofere posibilitatea măsurării rapide, in-situ, a concentrației mai multor ioni anorganici precum si realizarea unui subsistem de retinere si recuperare selectiva a acestor ioni.

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.

Problematica care va fi abordată în acest proiect este de noutate pe plan național și internațional, iar prin caracterul ei de interfață este complexă. Complexitatea proiectului rezultă din tematica abordată. Proiectul isi propune abordarea unor aspecte noi in domeniul tehnologiilor de monitorizare si remediere a calitatii mediului, prin folosirea unor noi materiale hibride bio-organice-anorganice nanostructurate cu proprietati de retinere selectiva si care sa permita elaborarea unui nou sistem integrat de detectie si retinere a ionilor anorganici din medii apoase. Complexitatea temei justifică asocierea colectivelor.

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. Obiectivele prezentului proiect se incadreaza in cerintele actuale de a dezvolta tehnologii electrochimice de monitorizare miniaturizate, care sa permita masurarea rapida, in situ, a concentratiei mai multor metale grele la nivel de urme. In acest sens, un pas important este reprezentat de dezvoltarea unor noi materiale. Prin utilizarea biocomplexantilor se urmareste o crestere a sensibilitatii si selectivitatii sistemelor de detectie si retinere a ionilor anorganici.

Introducerea funcțiunilor 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. Într-o prima etapă, biocomplexanții sunt izolați și caracterizați. Se va realiza apoi încapsularea biocomplexanților în matricii anorganice.

În scopul dezvoltării unei aplicații performante, primele experimente se vor focaliza pe găsirea procedurii optime de imobilizare (cuplare covalentă, adsorbție fizică, reticulare sau încapsulare). Vor fi evaluați parametrii structurali ai materialelor de tip MTS: volumul mezoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), aria suprafeței BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), diametrul mediu al porilor (Å), parametrul de rețea (Å). Pentru proteinele chelatante, cantitatea de biomoleculă imobilizată se va determina pe baza spectrelor UV-VIS, spectrelor de fluorescență sau analizei prin absorbție atomică (FAAS).

Materialele astfel obținute se vor procesa sub o formă care să permită dezvoltarea unui subsistem de reținere și recuperare selectivă a ionilor anorganici din medii apoase. Aceste materiale se vor testa în laborator, în condiții statice și hidrodinamice. Apoi se va trece la experimentele pe coloană.

După optimizarea parametrilor de lucru pe coloană pentru fiecare biocomplexant imobilizat, se va continua cu experimentele în serie, pentru finalizarea ultimei etape de punere la punct, la scară de laborator, a unei noi tehnologii de decontaminare/recuperare selectivă a mai multor ioni anorganici din ape reziduale. 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 (permeabilitate 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 reținere 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 (reținere) și parametrii la ieșirea din sistemul de reținere, 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 interfata serială (RS232 sau RS485) comunicarea cu un sistem centralizat de urmărire și control.

II.OBIECTIVELE FAZE I

Faza de execuție cu titlul "**Studiul pentru dezvoltarea unei tehnologii integrate de evaluare și reducere a gradului de poluare cu compușii anorganici din medii apoase, bazată pe materiale hibride**" a avut următoarele obiective:

- Studiu asupra procedurilor de sinteză a materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate utilizate în sisteme de detecție și reținere a ionilor anorganici
- Studiul posibilităților de utilizare a materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate în domeniul detecției ionilor anorganici din medii apoase
- Studiu privind posibilitățile de utilizare a materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate în domeniul reținerii ionilor anorganici din medii apoase
- Studiul posibilităților de utilizare a materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate în realizarea unor sisteme integrate de monitorizare a mediului

III REZUMATUL FAZEI

Preocupările referitoare la pericolul pe termen lung pentru mediu reprezentat de poluanții anorganici s-au concretizat în intensificarea cercetării menite să dezvolte noi procedee pentru îndepărtarea și/sau recuperarea acestor elemente. Pentru astfel de aplicații este necesară obținerea de materiale nanoporoase funcționalizate, având o bună capacitate de adsorbție a ionilor anorganici.

În prezent, sunt disponibile comercial sisteme modulare, multifuncționale pentru monitorizarea computerizată a mai multor parametri de mediu. De obicei, sunt astfel monitorizați pH-ul, temperatura, oxigenul dizolvat, potențialul redox, concentrația ionilor metalici (EIS). Dozarea ionilor metalici folosind EIS nu oferă sensibilitatea și, mai ales, selectivitatea cerute de noile reglementări privind monitorizarea mediului. De aceea, se impune dezvoltarea unor noi sisteme de detecție. Biosenzorii reprezintă o alternativă mult mai competitivă, aceștia putând fi integrați în sisteme de monitorizare continuă. Nu există referințe despre integrarea unor biosenzori pentru ioni metalici în astfel de sisteme. Dezvoltarea unor astfel de biosenzori este strâns legată de identificarea și procesarea unor noi materiale care să permită integrarea acestora în sisteme de monitorizare. Cele mai multe rezultate ale preocupărilor din ultimii ani în domeniul științei materialelor sunt reprezentate de nanomaterialele și nanotehnologiile dezvoltate pentru sinteza acestora. Materialele hibride oferă pentru acest domeniu noi direcții de abordare și noi aplicații. În ultimul timp, cercetarea se axează tot mai mult pe dezvoltarea de metode de îndepărtare/ recuperare și detecție a ionilor anorganici prin tehnici cât mai economice și ușor de realizat. Bioremedierea a apărut ca o tehnologie de decontaminare a mediilor poluate cu ioni anorganici, prin utilizarea organismelor vii. Nu a fost investigată folosirea în astfel de sisteme de remediere a biochelatatilor imobilizați în matricii anorganice. Cercetările efectuate până în prezent în domeniul electroanalizei cu aplicații în evaluarea calitatii mediului au relevat faptul că biosenzorii electrochimici prezintă proprietăți superioare față de alte sisteme de detecție, deoarece permit determinarea rapidă și simplă, in situ, a mai multor specii biologice active și a unor poluanți cu potențial toxic ridicat. În plus, tehnologia biosenzorială constituie o alternativă puternică la tehnicile analitice convenționale, deoarece combină specificitatea și selectivitatea sistemelor biologice cu posibilitatea de miniaturizare a dispozitivelor de măsură.

În ultimul deceniu, un interes considerabil a fost acordat sintezei și aplicațiilor unei noi clase de materiale hibride (bio)organice-anorganice. Necesitatea obținerii unor materiale cu proprietăți superioare celor ale componentelor lor a condus la dezvoltarea materialelor compozite, în care se combină două faze diferite, cu proprietăți fizice complementare. Modul în care se realizează sinteza acestor materiale permite un bun control al proprietăților, atât de la nivel atomic cât și la nivel molecular. De aceea, unul dintre obiectivele acestui proiect este punerea la punct a unor noi tehnologii de obținere a unor materiale hibride, fie prin greșarea componentului organic pe un substrat anorganic mezoporos, fie prin procedeul sol-gel; precursorii componente anorganice sunt de tipul alcoxizilor metalici sau alcoxizilor metalicii organo-funcționalizați, iar componenta (bio)organică este reprezentată de agenți (bio)complexanți. Astfel de materiale hibride pot fi utilizate cu succes în două direcții: pentru obținerea unor senzori electrochimici cu sensibilitate și selectivitate ridicate și pentru fixarea și recuperarea selectivă a ionilor anorganici din medii apoase poluate.

Studiul desfășurat dealungul acestei prime etape avut ca scop atât documentarea cit și abordarea științifică și punerea în evidență a problematicei legate de:

- procedee de sinteză a materialelor bio-organice-anorganice nanostructurate cu utilizare în detecția și reținerea ionilor metalici din medii apoase contaminate.

- utilizare a materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate în domeniul detecției ionilor anorganici din medii apoase

- utilizare a materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate în domeniul reținerii ionilor anorganici din medii apoase

- utilizare a materialelor hibride bio-organice-anorganice nanostructurate în realizarea unor sisteme integrate de monitorizare a mediului

În descrierea obiectivelor sunt prezentate toate aspectele legate de aceste materiale hibride, nivelul actual privind sistemele de detecție precum și perspective.