

RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC

(RST)

I.OBIECTIVE GENERALE ALE PROIECTULUI

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.

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. 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 cercetării 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.

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.

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 etapa, 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 obtinute se vor procesa sub o forma care sa permita dezvoltarea unui subsistem de retinere si recuperare selectiva a ionilor anorganici din medii apoase. Aceste materiale se vor testa in laborator, in conditii statice si 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 (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 retinere si detectie a ionilor anorganici elaborate vor fi asamblate intr-un sistem integrat de monitorizare . Acesta va fi utilizat pentru realizarea unor studii de caz pentru ape contaminate Sistemul de detectie si monitorizare va urmarii parametrul la intrarea in sistemul de purificare (retinere) si parametrul la iesirea din sistemul de retinere, furnizind datele necesare pentru a putea inchide circuitul intr-o bucla de reglare automata a instalatiei de purificare. Sistemul de detectie si monitorizare va avea in componenta sa, senzorii de detectie precum si un subsistem de achizitie si prelucrare date compus din: sistem informatic de monitorizare si prelucrare date; sistem de achizitie si transmisie date.

Acest echipament este destinat achizitiei de marimi analogice si numerice corespunzatoare traductoarelor din flux, prelucrarii lor si prin interfata seriala (RS232 sau RS485) comunicarea cu un sistem centralizat de urmarire si control.

II.OBIECTIVELE FAZEI II

Faza de executie cu titlul " **Pregatirea bazei materiale pentru teste si experimentari de laborator in vederea dezvoltarii unei tehnologii integrate de evaluare si reducere a gradului de poluare cu compusi anorganici din medii apoase, bazata pe materiale hibride**"a avut urmatoarele obiective:

- Prezentarea solutiei optime de constructie a senzorilor pe baza de materiale hibride pentru detectia compusilor anorganici din medii apoase. Asigurarea bazei materiale in vederea elaborarii subsistemului de detectie.
- Prezentarea solutiei optime pentru realizarea subsistemului de retinere a ionilor anorganici din medii apoase, pe bioadsorbanti. Asigurarea bazei materiale in vederea elaborarii acestuia
- Realizarea instalatiei de laborator de obtinere a biochelantilor. Amenajare si dotare stand
- Cercetari pentru definirea tehnologiei integrate in vederea monitorizarii si imbunatatirii calitatii apei. Amenajare si dotare stand de incercari

III REZUMATUL FAZEI

In ultimul deceniu, un interes considerabil a fost acordat sintezei si aplicatiilor unei noi clase de materiale hibride (bio)organice-anorganice. Necesitatea obtinerii unor materiale cu proprietati superioare celor ale componentelor lor a condus la dezvoltarea materialelor compozite, in care se combina doua faze diferite, cu proprietati fizice complementare. Modul in care se realizeaza sinteza acestor materiale permite un bun control al proprietatilor, 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 grefarea 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.

Activitățile desfășurate în cadrul acestei etape au vizat pe lîngă asigurarea bazei materiale și aspecte privind :

1-elaborarea unor electrozi modificați chimic pentru determinarea unor cationi metalici (cupru, cadmiu, plumb și zinc) din ape .

2-studiul posibilităților de modificare a suprafeței unor electrozi clasici (cărbune sticlos, platină) cu materiale suport hibride pe baza de silice indicatori pentru ionul metalic cupru (metalotioneina sintetizată de partenerul 2 al contractului, Universitatea din Craiova). Electrozii modificați chimic au fost realizați în două variante: a) acoperirea suprafețelor unor suporturi clasice de electrod (cărbune sticlos, aur și platină) cu filme electrogenerate chimic din tiofen și b) modificarea pastei de cărbune.

Până în prezent se poate afirma că pe baza datelor experimentale obținute că varianta viabilă pentru determinarea simultană a mai multor cationi din ape o constituie modificarea suprafeței electrozilor de cărbune sticlos cu filme electrogenerate chimic din tiofen.”

3-prezentarea soluției optime pentru realizarea subsistemului de reținere a ionilor anorganici din medii apoase pe bioadsorbanti și

4-realizarea instalației de laborator pentru obținerea biochelatanților. În urma analizei diferitelor soluții propuse în literatura de specialitate pentru realizarea de subsisteme de reținere, am selectat două procedee: unul pe coloana cu umplutură, pentru care am realizat instalația de testare și un procedeu membranar, pentru a cărui realizare și testare se va realiza o colaborare cu Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Științe Biologice și partenerul P2. Ambele tehnologii vor fi testate 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.

5-Realizarea și dotarea standului de lucru necesar pentru obținerea biochelatanților de interes. S-a obținut și purificat metalotioneina din drojdie de bere. După caracterizarea biochelatanțului, acesta a fost imobilizat în structuri silicice mezoporoase cu tensioactivi structuranți. Materialele au fost 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.

6-Coroborînd datele obținute în ceea ce privește sistemul de reținere și de detecție, s-a pus baza proiectării și realizării sistemului de achiziție și monitorizare .