



MATERIALE NOI MODIFICATE CHIMIC UTILIZATE PENTRU ADSORBȚIA ARSENULUI DIN APE

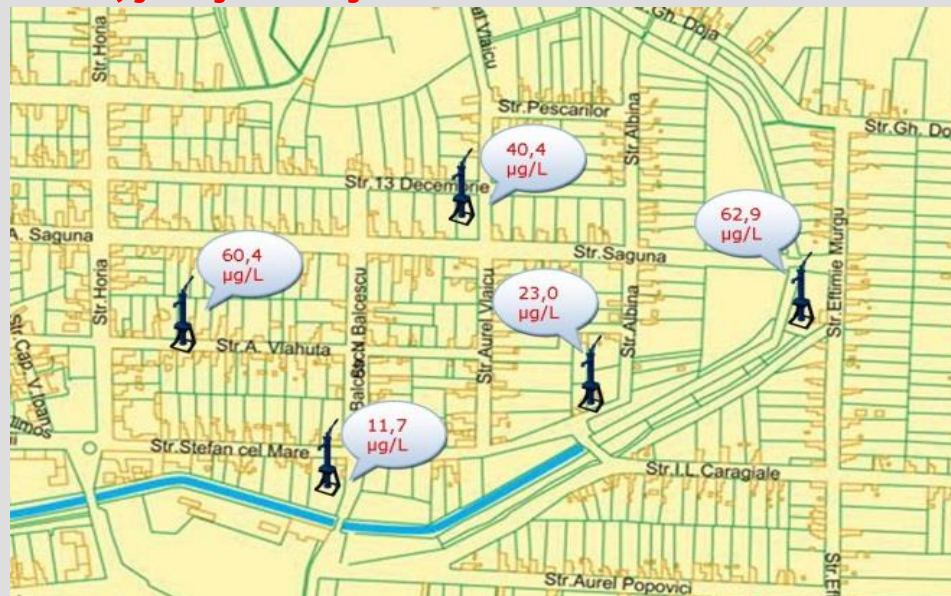
Obiectivul principal al proiectului a fost acela de a investiga o abordare originală, privind obținerea unor noi materiale modificate chimic prin funcționalizare cu grupări pendante și dopate cu ioni de fier în vederea utilizării acestora ca materiale adsorbante pentru eliminarea arsenului din ape.

De ce arsenul?

Deoarece este o problemă bine cunoscută în ceea ce privește conținutul ridicat de arsen din apele subterane, în special în Zona de Vest a României, cât și în ceea ce privește modalitățile de eliminare ale acestuia din ape. Arsenul rămâne o problemă la nivel mondial și chiar și la nivel național, cunoscându-se efectele negative ale acestuia asupra sănătății. **Din acest motiv, pentru a rezolva acest deziderat, atenția s-a îndreptat asupra importanței obținerii unor materiale noi cu proprietăți adsorbante performante.**

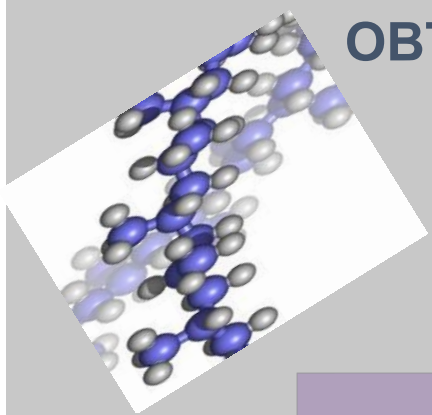
ASPECTE PRIVIND CONȚINUTUL DE ARSEN DIN APE

Zona de Vest a României, județul Timiș



Activitățile principale	Activitățile realizate
I. Obținerea și caracterizarea materialelor	<p>I.1. Funcționalizarea prin impregnare a suporturilor solide (polimer Amberlite XAD7, celuloză- AVICEL PH-101 și vâscoză) cu eterul coroană (dibenzo-18-coroană-6) și grupări pendante de fosfor ((acid di(2 etilhexil)fosforic-(DEHPA)) și dopare cu ioni de fier precum și obținerea unor materiale de tip compozit prin sinteză chimică.</p> <p>I.2. Caracterizarea materialelor obținute prin diferite metode fizico-chimice (TG-DTG, FT-IR, SEM-EDX, BET) în scopul determinării gradului de funcționalizare al acestora.</p>
II. Testarea materialelor, ca adsorbanți, în vederea îndepărtării arsenului din ape	<p>II.1. Optimizarea parametrilor de lucru (pH-ul soluției, cantitatea de material adsorbant, timpul de contact, concentrația inițială a arsenului din apă, temperatura) în vederea obținerii unei eficiențe crescute a procesului de îndepărtare a arsenului din ape, cât obținerea unor capacități de adsorbție mari a materialele obținute.</p> <p>II.2. Influenței ionilor străini existenți în apele reale (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{n+}, Mn^{n+}, Cl^-, NO_3^-) asupra procesului de adsorbție a arsenului. Studiile s-au efectuat în regim dinamic.</p> <p>II.3. Desorbția arsenului de pe materialele epuizate și reutilizarea acestora.</p>
III. Reprocesarea materialelor epuizate prin refuncționalizare	<p>III.1. Reprocesarea materialelor epuizate prin refuncționalizare</p> <p>III.2. Testarea materialelor reprocesate</p>

OBȚINEREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE



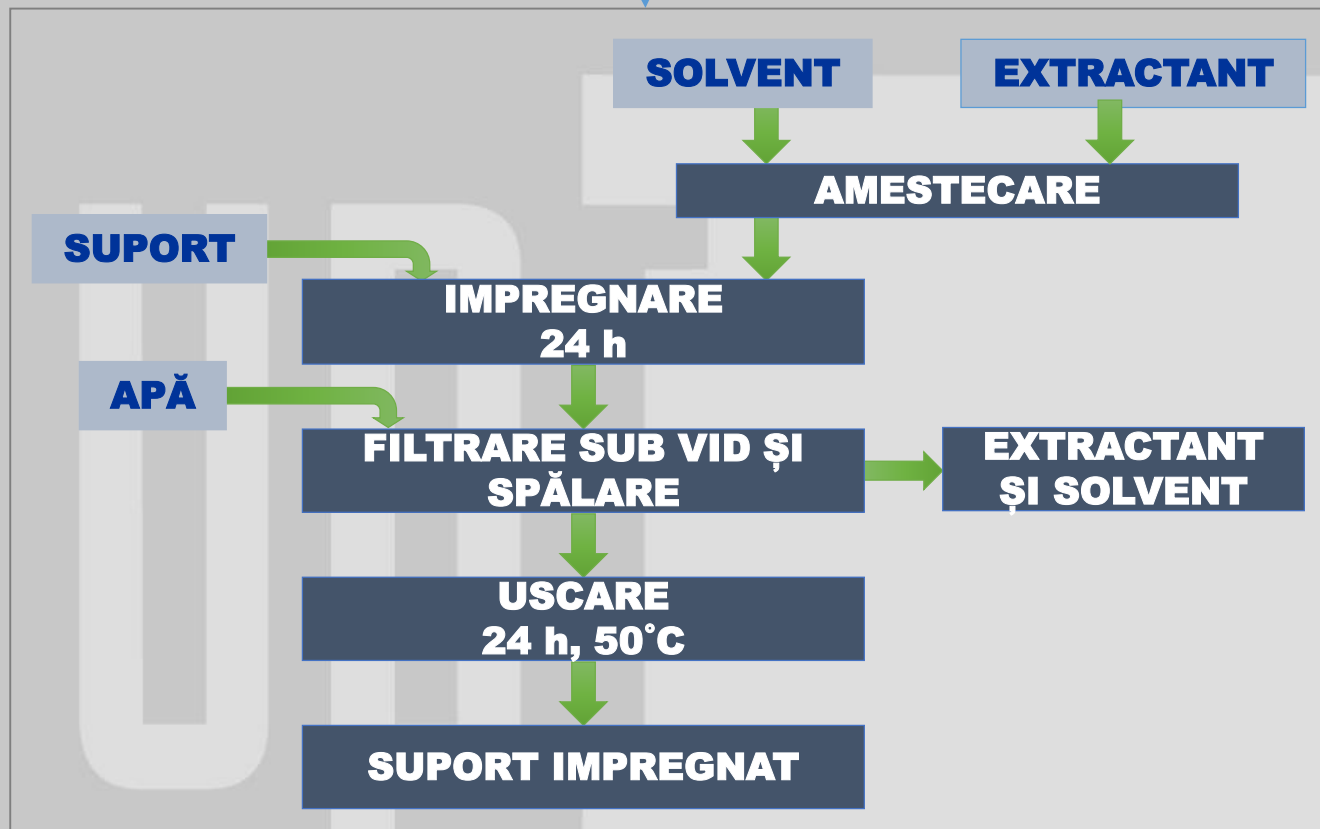
Metode de obținere a materialelor

Metoda fizică de impregnare
(SIR-Solvent-Impregnated Resins)

Metoda chimică

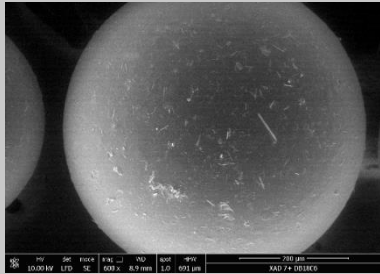
Sinteze
chimice

Grefări
chimice

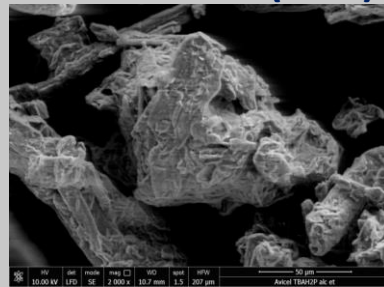


CARACTERIZAREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE

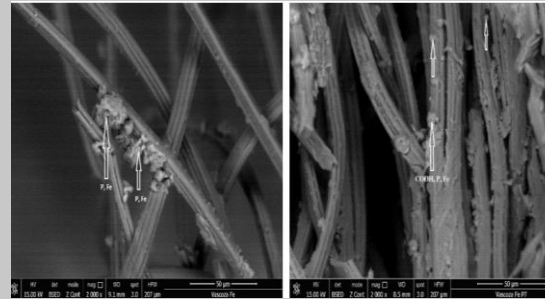
Microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de dispersie de raze X (EDX)



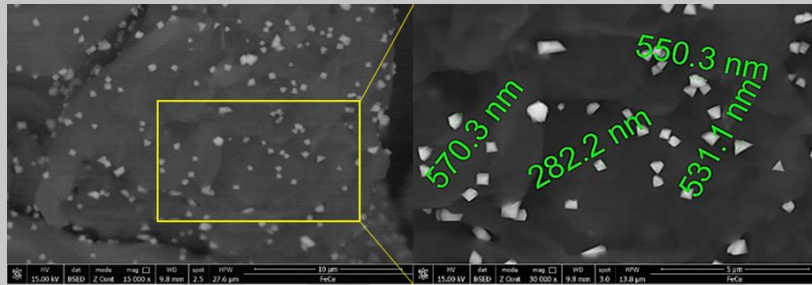
XAD7-DB18C6



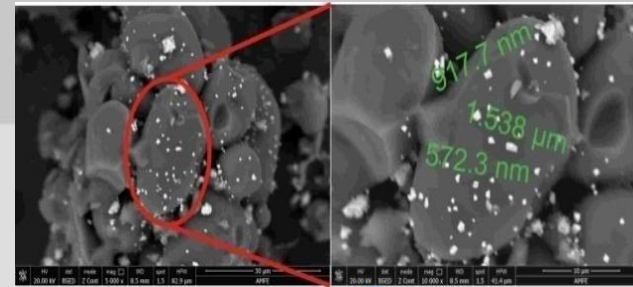
AVICEL-DB18C6



V-DEHPA-Fe și (b) VF-DEHPA-Fe

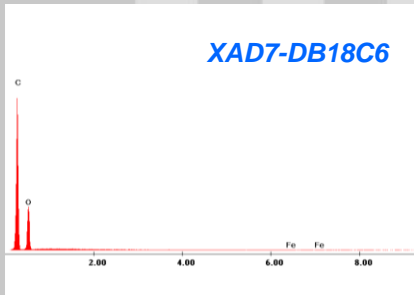


CeAmFe

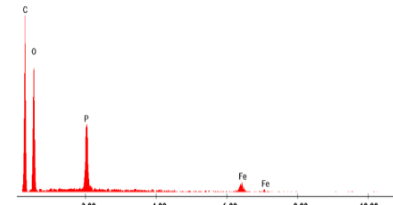
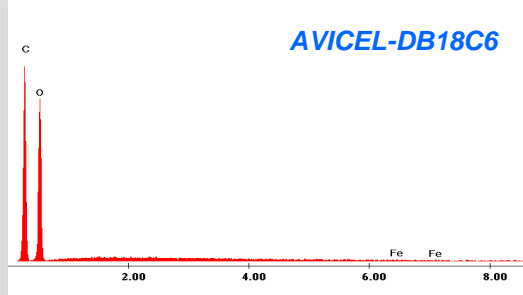


Am-Fe

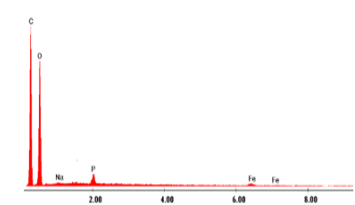
XAD7-DB18C6



AVICEL-DB18C6

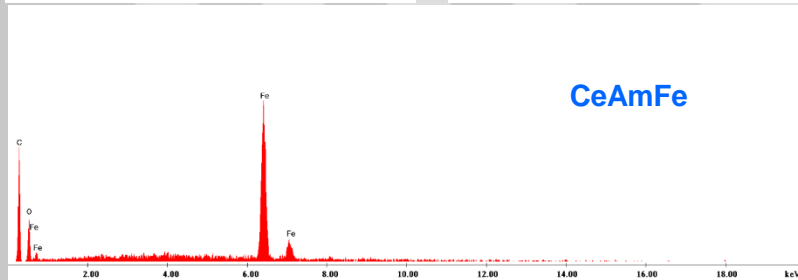


(a) V-DEHPA-Fe

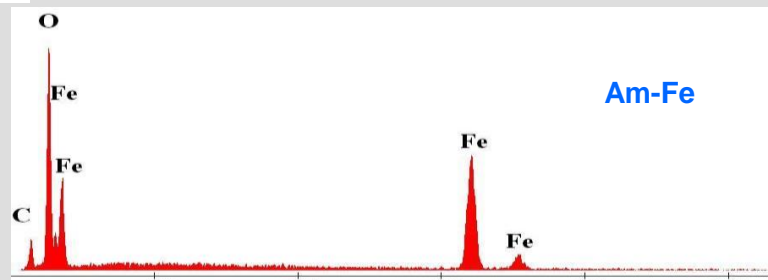


(b) VF-DEHPA-Fe

CeAmFe



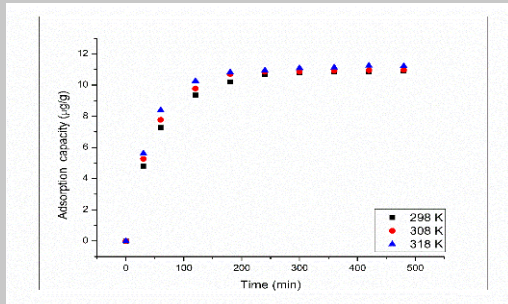
Am-Fe



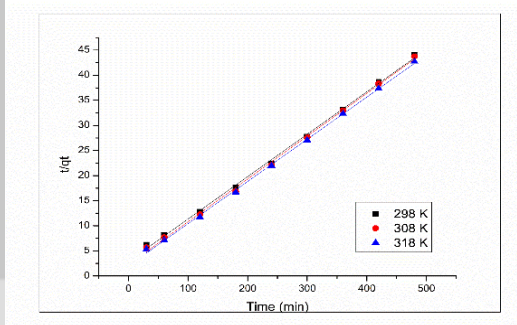
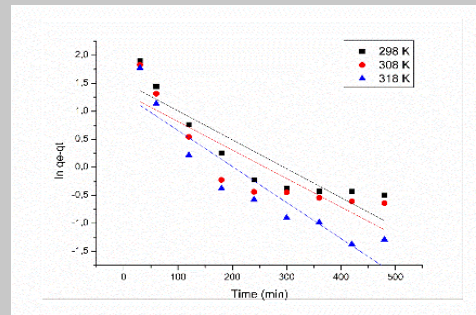
TESTAREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE ÎN VEDEREA ÎNDEPĂRTĂRII ARSENULUI

Eliminarea arsenului utilizând materialul XAD7-DB18C6

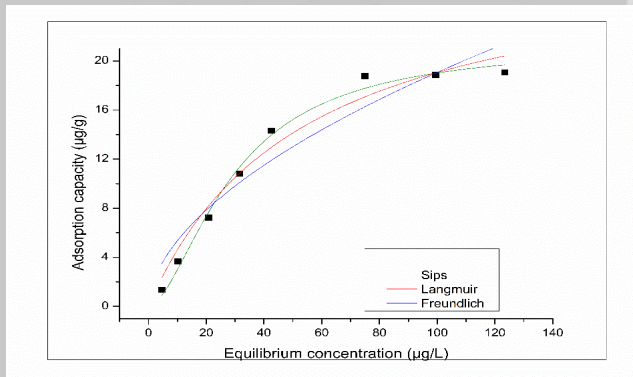
Studii privind stabilirea timpului și temperaturii



Studii cinetice



Studii de echilibru



Modelul cinetic de pseudo-ordin unu

Modelul cinetic de pseudo-ordin doi

- Timpul de contact de 4 ore și temperatura de 25 grade Celsius.
- Procesul de adsorbție a arsenului din ape este descris cel mai bine de modelul cinetic de pseudo-ordin-doi.
- Procesul de adsorbție a arsenului pe materialul XAD7-DB18C6 este descris de izoterma de adsorbție Sips.
- Capacitatea maximă de adsorbție a materialului XAD7-DB18C6 a fost de $q_{m,exp}=18.8\mu\text{g/g}$.
- Valorile negative ale energiei libere Gibbs (ΔG°) și valorile pozitive ale entalpiei standard (ΔH°) sugerează faptul că adsorbția arsenului pe materialul funcționalizat este un proces fizic spontan și endoterm.
- Valorile ΔH° sunt suficient de mari pentru a asigura o interacțiune puternică între ionii de arsen și material.

Studii termodinamice

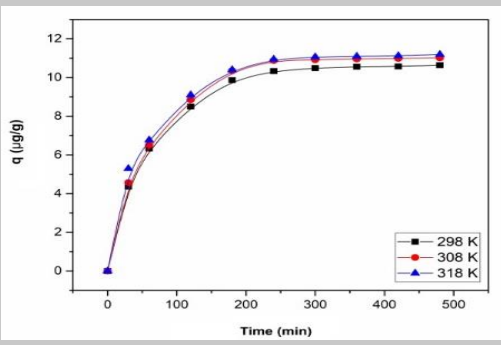
ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	ΔG° (kJ/mol)			R^2
		298 K	308 K	318 K	
15.43	55.86	-1.215	-1.774	-2.332	0.7913

TESTAREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE ÎN VEDEREA ÎNDEPĂRTĂRII ARSENULUI

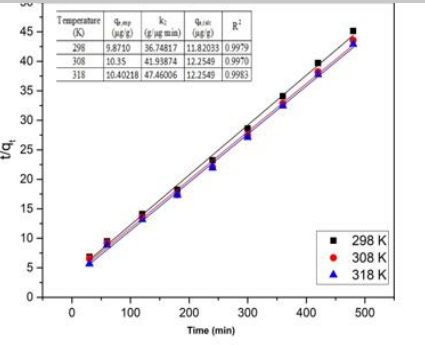
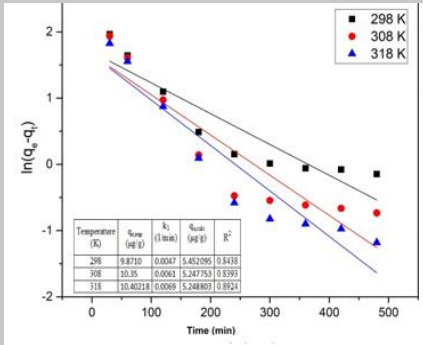


Eliminarea arsenului utilizând materialul AVICEL 101-DB18C6

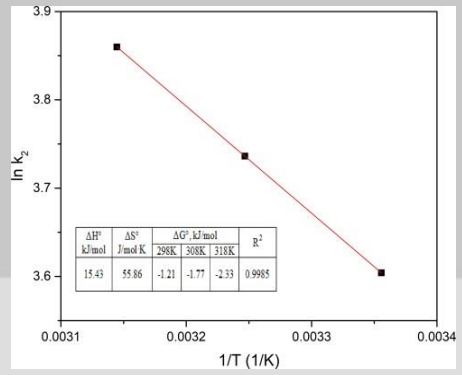
Studii privind stabilirea timpului și temperaturii



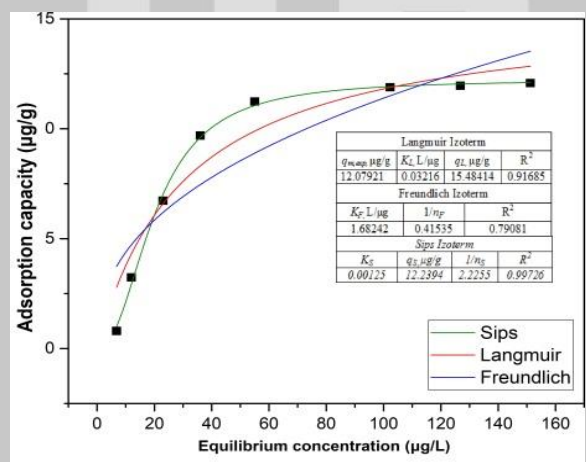
Studii cinetice



Studii termodinamice



Studii de echilibru



Pseudo-ordin unu

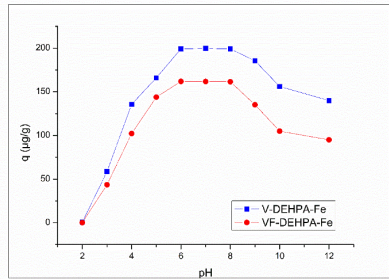
Pseudo-ordin doi

- Timpul optim de contact 4 ore și temperatura de 25 grade Celsius.
- Temperatura influențează puțin procesul de adsorbție.
- Modelul cinetic de pseudo-ordin-doi descrie cel mai bine procesul de adsorbție.
- Procesul de adsorbție al arsenului pe materialul AVICEL 101-DB18C6 este descris de izoterma de adsorbție Sips valoarea coeficientului $R^2=0.99726$.
- Capacitatea maximă de adsorbție a materialului Avicel 101-DB18C6 a fost de $q_{m,exp}=12.08\mu\text{g/g}$.
- Procesul de adsorbție a As(V) pe materialul obținut este multistrat, iar suprafața este eterogenă. Totodată, mecanismul de adsorbție este controlat de procese de chemisorbție ca urmare a chelatizării puternice dintre ionii de As(V) și grupările OH⁻ sau ionii de Fe(III), prezenți pe suprafața materialului funcționalizat prin modificare chimică.
- Valorile negative ale energiei libere Gibbs (ΔG°) și valorile pozitive ale entalpiei standard (ΔH°) sugerează faptul că adsorbția arsenului pe materialul funcționalizat este un proces fizic spontan și endoterm.

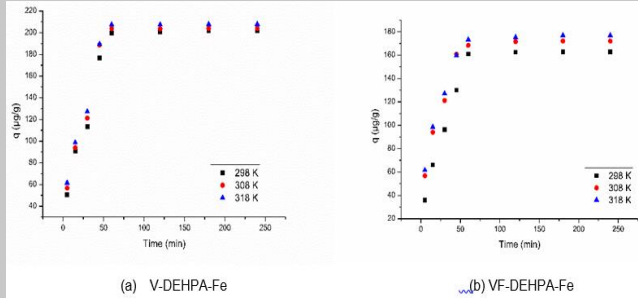
TESTAREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE ÎN VEDEREA ÎNDEPĂRTĂRII ARSENULUI

Eliminarea arsenului utilizând materialele V-DEHPA-Fe și VF-DEHPA-Fe

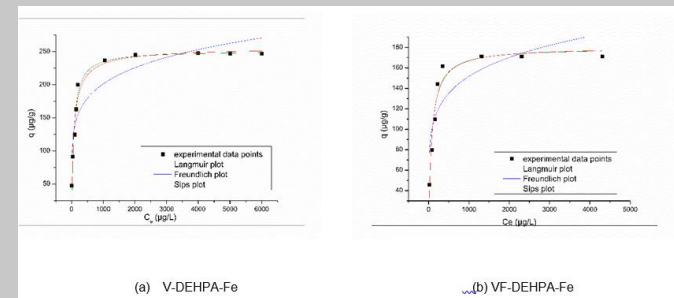
Efectul pH-ului



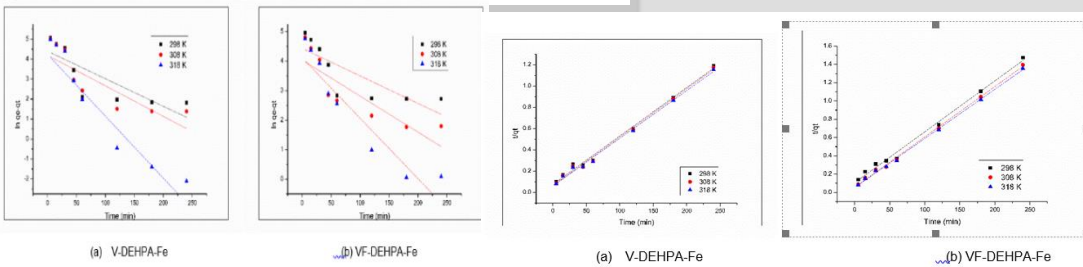
Studii privind stabilirea timpului și temperaturii



Studii de echilibru



Studii cinetice



- Timpul optim de contact 60 minute și temperatura de 25 grade Celsius, pH-ul în intervalul 6-8.
- Procesul de adsorbție al arsenului pe cele două materiale este descris de izoterma de adsorbție Langmuir, adsorbția fiind de tip monostrat.
- Capacitatea maximă de adsorbție a materialului V-DEHPA-Fe a fost de $q_{m,exp}=247.5 \mu\text{g/g}$ iar pentru materialul VF-DEHPA-Fe de $q_{m,exp}=171.25 \mu\text{g/g}$.
- Materialul care a fost sintetizat cu grupări carboxil (VF-DEHPA-Fe) are o capacitate de adsorbție mai scăzută decât materialul V-DEHPA-Fe, care poate fi datorată grupărilor -COOH care ocupă o parte din suprafața viscozei, blocând în acest fel legarea grupărilor de fosfor și Fe (III).
- Adsorbția arsenului pe materiale este un proces fizic spontan și endoterm.

Pseudo-ordin unu

Pseudo-ordin doi

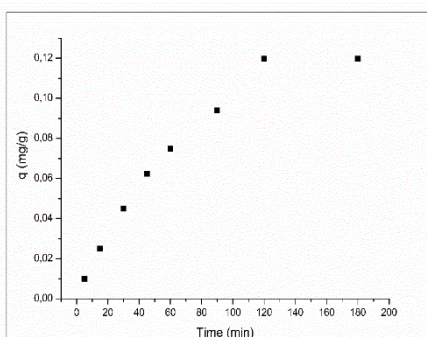
Studii termodinamice

Temp., K	V-DEHPA-Fe				VF-DEHPA-Fe			
	K_d , L/g	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/(mol K)	K_d , L/g	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/(mol K)
298	1.06	-0.18	7.57	26.01	1.16	-0.38	7.28	25.74
308	1.21	-0.44			1.29	-0.64		
318	1.29	-0.71			1.39	-0.90		

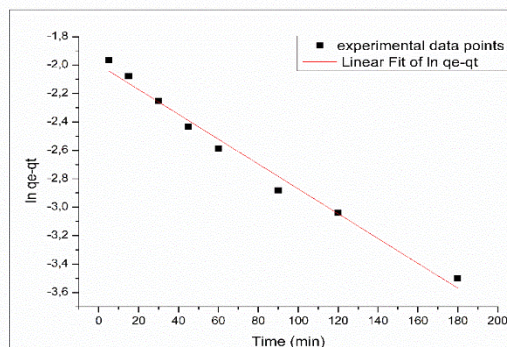
TESTAREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE ÎN VEDEREA ÎNDEPĂRTĂRII ARSENULUI

Eliminarea arsenului utilizând materialul CeAmFe

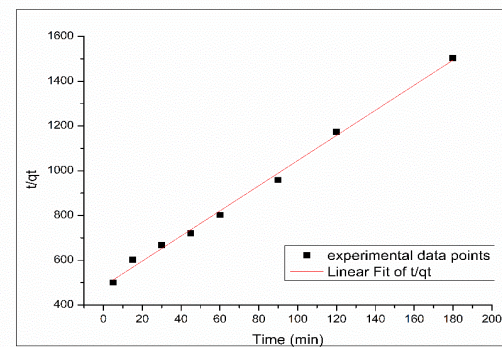
Studii privind stabilirea timpului



Studii cinetice

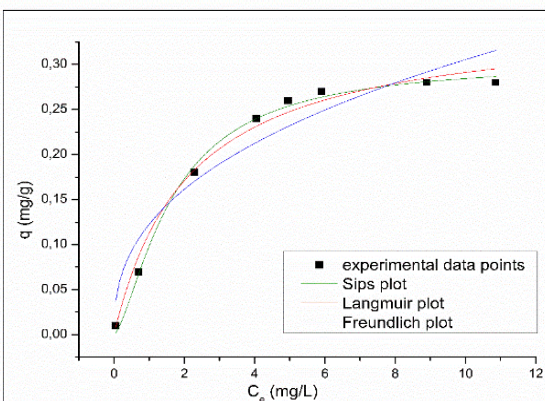


Pseudo-ordin unu



Pseudo-ordin doi

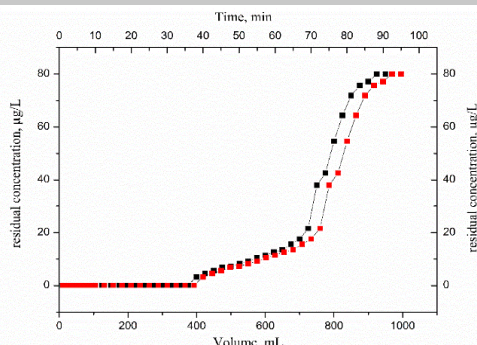
Studii de echilibru



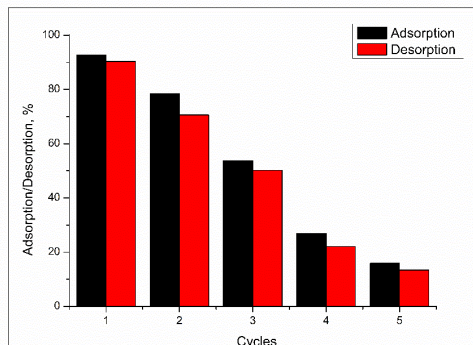
- Timpul optim de contact 120 minute.
- În cazul modelului cinetic de pseudo-ordin doi valorile teoretice ale capacității de adsorbție ($q_{e,calc}=0.17$ mg/g) sunt apropiate de valorile obținute experimental ($q_{e,exp}=0.15$ mg/g). Acest fapt demonstrează faptul că cinetica procesului de eliminare a ionilor de As(V) prin adsorbție pe materialul CeAmFe este descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi
- Capacitatea de maximă adsorbție a materialului este de 0.28 mgAs(V)/g (280μgAs(V)/g) pentru o concentrația inițială a As(V) de 7mg As(V)/L.
- Izoterma de echilibru Sips descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție.

TESTAREA MATERIALELOR ÎN REGIM DINAMIC PE COLOANĂ

Adsorbția arsenului în regim dinamic pe materialul XAD7-DB18C6



Evoluția concentrație reziduale de arsen funcție de volum și timp

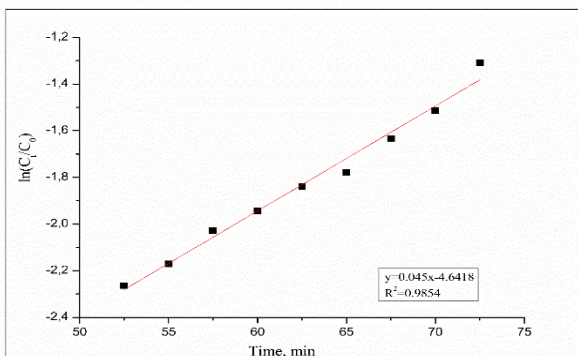


Cicluri de adsorbție / desorbție

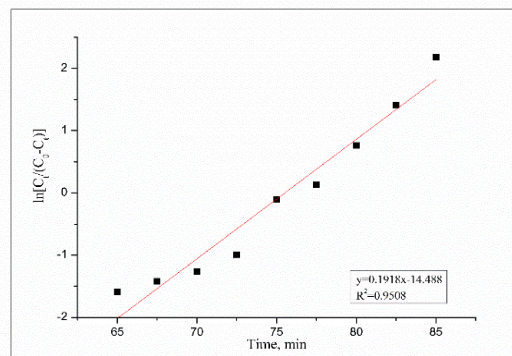
Cantitatea de material (g)	Înălțimea stratului de material în coloană (cm)	Parametrii coloanei			Concentrația de saturație, N_0 ($\mu\text{g/L}$)	Timpul teoretic, τ (min)	Capacitatea de adsorbție teoretică, q_m (mg/g)
		Modelele					
		k_{B-H} ($\text{L}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$)	k_{Y-N} (min^{-1})	k_{Tb} ($\text{L}/\mu\text{g}\cdot\text{s}$)			
20	10	0.0005625	0.1918	0.0025	16809.5	75.5	3.01
Coeficientul de regresie, R^2	0.9854		0.9508	0.9587	Timp experimental, min		72.5
					Capacitatea de adsorbție exp., $\mu\text{g/g}$		2.18

Parametrii procesului de adsorbție a As(III) în coloană

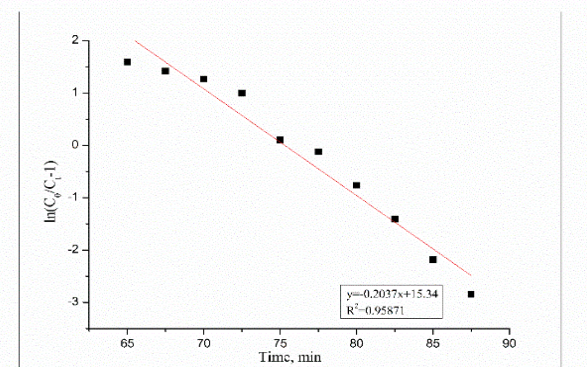
Modelarea procesului de adsorbției în pat fix



Modelul Bohart-Adams



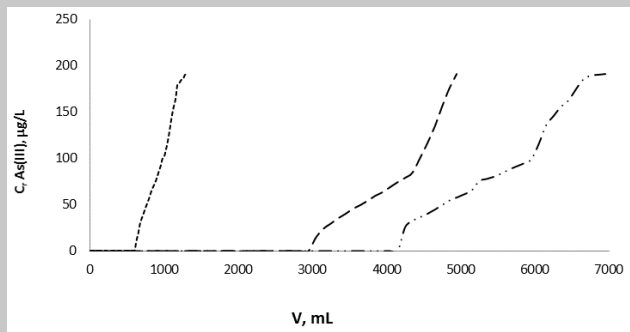
Modelul Yoon-Nelson



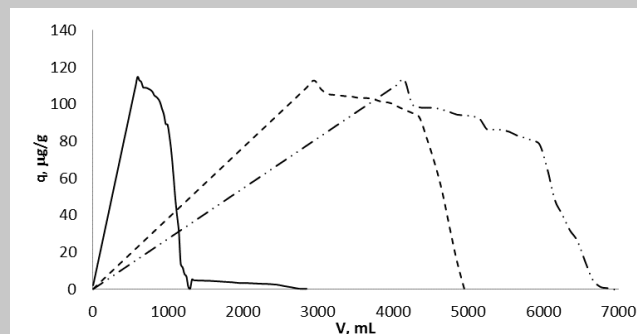
Modelul Thomas

TESTAREA MATERIALELOR ÎN REGIM DINAMIC PE COLOANĂ

Adsorbția arsenului în regim dinamic pe materialul AmFe



Concentrație reziduala de arsen funcției de volum pentru rapoarte diferite AmFe:nisip



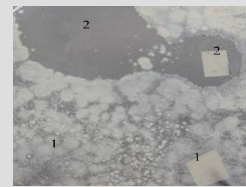
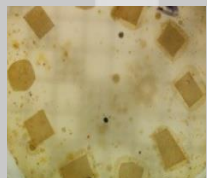
Capacitate de adsorbție funcției de volum pentru rapoarte diferite AmFe:nisip

Influența ionilor străini prezenți în apă

Parameter	pH	As(III), µg/L	NO ₂ ⁻ , mg/L	NO ₃ ⁻ , mg/L	NH ₄ ⁺ , mg/L	PO ₄ ³⁻ , mg/L	HCO ₃ ⁻ , mg/L
H ₂ O initial	7.5	191	0.3	35.6	0.9	19.5	435
H ₂ O treated	6.5	<0.01	0.1	32.4	0.4	4.6	278

- Raportul optim nisip: material adsorbant este 7: 3.
- Capacitatea maximă de adsorbție este de 112 mg As (III) per gram de material adsorbant.
- Materialul prezintă proprietăți adsorbante și pentru ceilalți ioni prezenți în apele subterane.
- Din datele experimentale privind toxicitatea arsenului pentru microorganisme s-a observat o rezistență naturală a microorganismelor pentru concentrații de arsen de până la 10 g As (III)/L. Când concentrația de As (III) a fost de 25 g/L, soluțiile devin toxice pentru microorganismele obținute din râul Bega.

Studii privind toxicitatea arsenului pentru bacterii



Comportamentul microorganismelor în apă și sol în prezența arsenului după 48 de ore de incubare

Comportamentul microorganismelor în prezența a 10 și 25 g As (III) / L, după 46 de ore incubare

Rezultatele livrate în cadrul proiectului PCD-TC-2017

➤ **Lucrări publicate/în curs de publicare în circuitul ISI/ Proceedings ISI**

Titlul lucrării	Autori/autori	Revista
Amberlite XAD7 resin functionalized with crown ether and Fe(III) used for arsenic removal from water	M. Ciopec , C.M. Davidescu, A. Negrea, N. Duțeanu , G. Rusu, O. Grad, P. Negrea	Pure and Applied Chemistry (IF=5.294 , cuartila Q1)- <i>indexare SCOPUS, on-line 26.09.2018.</i>
As(III) removal by dynamic adsorption onto Amberlite XAD7 functionalized with crown ether and doped with Fe(III) ions	M. Ciopec , A. Negrea, N. Duteanu , C.M. Davidescu, I. Hulka , P. Negrea, O. Grad,	Revista de Chimie (IF=1.412 , cuartila Q3)-spre publicare- <i>număr înregistrare-126/2018.</i>
Eco-materials for arsenium and selenium removal from aqueous solutions	V. Minzatu, C. M. Davidescu, M. Ciopec , P. Negrea, N. Duteanu , A. Negrea	Revista de Chimie (IF=1.412 , cuartila Q3)-spre publicare - <i>dovadă număr înregistrare-33/2018.</i>
Chemical activation of cellulose fibers and its tempo derivative	M. Ciopec , G. Biliuta, A. Negrea, C. M. Davidescu ¹ , N. Duțeanu , S Coseri, P. Negrea,	Polymer Chemistry, (IF=4.927 , cuartila Q1)-trimisa spre publicare
A new adsorbent for arsenic removal from water	M. Ciopec , I. Hulka , N. Duteanu , A. Negrea, O. Grad, P. Negrea, V. Minzatu	Water Pollution 22-24 Mai 2018, A Coruna Spania, Proceeding ISI - <i>indexare SCOPUS</i>
Arsenic adsorption from drinking groundwater into the fixed bed column	V. Minzatu, A. Negrea, C.M. Davidescu, C. Seiman, M. Ciopec , N. Duteanu , P. Negrea, D. Duda Seiman, B. Pascu	Water Pollution 22-24 Mai 2018, A Coruna Spania, Proceeding ISI - <i>indexare SCOPUS</i>

➤ **Participări la conferințe internaționale**

- 22-24 Mai 2018-Participare Conferință Internațională- *Water Pollution 2018*, A Coruna, Spania, **2 lucrări, participare Hulka Iosif**
- 3-7 Iunie 2018- Participare Conferință Internațională- *17th Polymers and Organic Chemistry*, **2 lucrări, participare Ciopec Mihaela și Duteanu Narcis**
- 30 Septembrie- 3 Octombrie 2018- Participare Conferință Internațională- *50th International October Conference on Mining and Metallurgy*, Bor Lake, Serbia, **1 lucrare, participare Ciopec Mihaela.**
- 11-12 Octombrie 2018- Participare Conferință Internațională- *Water Management in the Context of Climate Change*, Timișoara, România , **1 lucrare, participare Ciopec Mihaela.**

¹ lucrări publicate în circuitul ISI, din care cel puțin una în revistă, participare la conferințe internaționale de prestigiu a directorului de proiect și a cel puțin unui membru din echipa de implementare

Cheltuieli de capital

- pH metru de laborator-6561.66 RON

Cheltuieli de logistică

- Servicii reparație Termobalanță-5424.97 RON
- Servicii reparație microscop electronic Quanta 250FEG-3865.12 RON
- Reactivi chimici-11569.63 RON

Buget

Buget inițial: 46,500 RON

Cheltuieli realizate: 46,499.99 RON

Echipa de cercetare

Director proiect: Ș.I. dr. ing. CIOPEC Elvira-Mihaela

Membru: Conf. dr. ing. DUTEANU Narcis

Membru: C.S. III. dr. ing. HULKA Iosif

Membru: Asist. dr. ing. PANĂ Ana-Maria

Finanțat prin

Competiție internă - Proiecte de Cercetare - Dezvoltare pentru Tineri Cercetători PCD-TC-2017