

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

Proiect WHIERTARN:

**Decontaminarea apelor de ionii metalelor grele prin intermediul schimbătorilor de ioni:
cazul poluării de la mina închisă de la Tanița**

*Cod proiect PN-III-P1-1.1-PD-2019-0286
Contract Nr. PD 137/2020*

Raport științific sintetic

privind implementarea proiectului în perioada ianuarie – decembrie 2021

Echipa proiectului

Director proiect: **Dr. Marius-Mihai ZAHARIA**

Mentor: **Dr. Marcela MIHAI**

Etapa 2 – 2021: Sinteza și caracterizarea schimbătorilor de ioni pe bază de copolimeri acrilici și experimente de sorbție a ionilor metalelor grele în regim static.

Activitatea 2.1. Sinteza unor copolimeri acrilici cu diferite grade de reticulare.

Activitatea 2.2. Sinteza de rășini schimbătoare de ioni pornind de la copolimerii acrilici.

Activitatea 2.3. Caracterizarea rășinilor schimbătoare de ioni: capacitate de schimb ionic, proprietăți structurale, morfologice și termo-mecanice.

Activitatea 2.4. Sorbții ale ionilor metalelor grele din ape simulate și din apele prelevate de la Tarnița, în regim static, utilizând rășini schimbătoare de ioni.

Activitatea 2.5. Investigarea procesului de sorbție: cinetică, izoterme și termodinamică.

Activitatea 2.6. Desorbția și reutilizarea rășinilor schimbătoare de ioni în regim static.

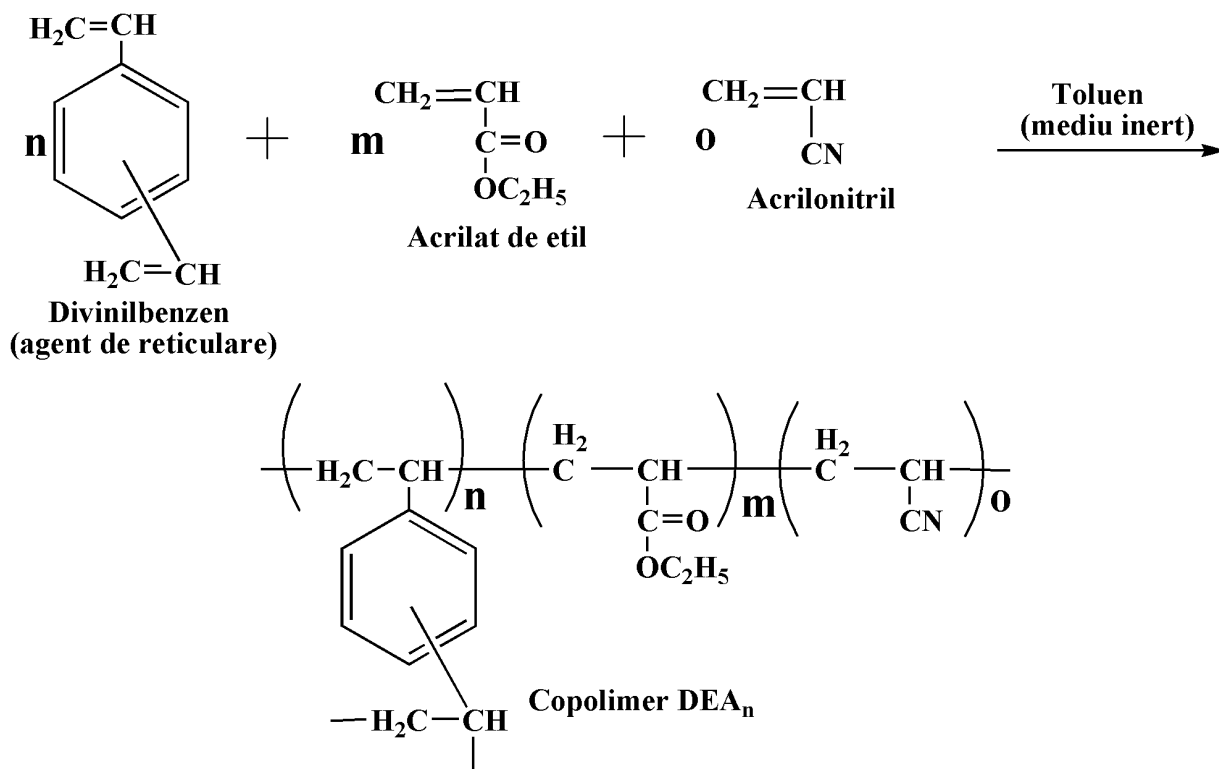
Activitatea 2.7. Diseminarea rezultatelor proiectului

Toate activitățile propuse a fi realizate în această etapă de realizare a proiectului WHIERTARN au fost realizate integral. Obiectivul principal al acestei perioade de raportare a fost sinteza schimbătorilor de ioni acrilici și testarea acestora în regim static utilizând apă simulate, respectiv apă colectată din zona Tarnița (prelevată în etapa anterioară). S-a stabilit metodologia de cercetare pentru sinteza schimbătorilor de ioni pe bază de copolimeri acrilici (s-a realizat o bază de date cu schimbătorii obținuți) și testarea lor în regim static pentru sorbția de ioni ai metalelor grele.

Activitatea 2.1. Sinteza unor copolimeri acrilici cu diferite grade de reticulare

Precursorii schimbătorilor de ioni sunt copolimeri acrilici (**DEA_n**) pe bază de divinilbenzen (**DVB**)-acrilat de etil (**AE**)-acrilonitril (**AN**) cu diferite cantități procentuale de DVB (cu diferite grade de reticulare), obținuți în prezența a două medii inerte, toluen și benzină de extracție. Conținutul de DVB dictează în cea mai mare măsură gradul de umflare a rășinii și implicit mărimea porilor interni, precum și viteza de difuzie a ionilor în interiorul microsferelor de schimbători de ioni. Gradul de reticulare determină flexibilitatea catenei și respectiv capacitatea ei de a păstra porozitatea permanentă creată în timpul polimerizării. La reticulări mai mici de 8%, rețeaua tridimensională este suficient de flexibilă astfel încât la îndepărtarea mediului inert are loc o contracție capilară, porozitatea micșorându-se foarte mult. Copolimerii acrilici DEA_n cu reticulare mică (1-4%) au o structură foarte flexibilă și modificările chimice ale acestora care introduc grupări funcționale ionice sau ionizabile, vor duce la obținerea unor suporturi puternic hidrofile. Cei cu un grad de reticulare mai mare (8-10%) supuși modificărilor chimice vor duce la obținerea unor structuri mai rigide care permit păstrarea morfologiei interne a particulelor sferice.

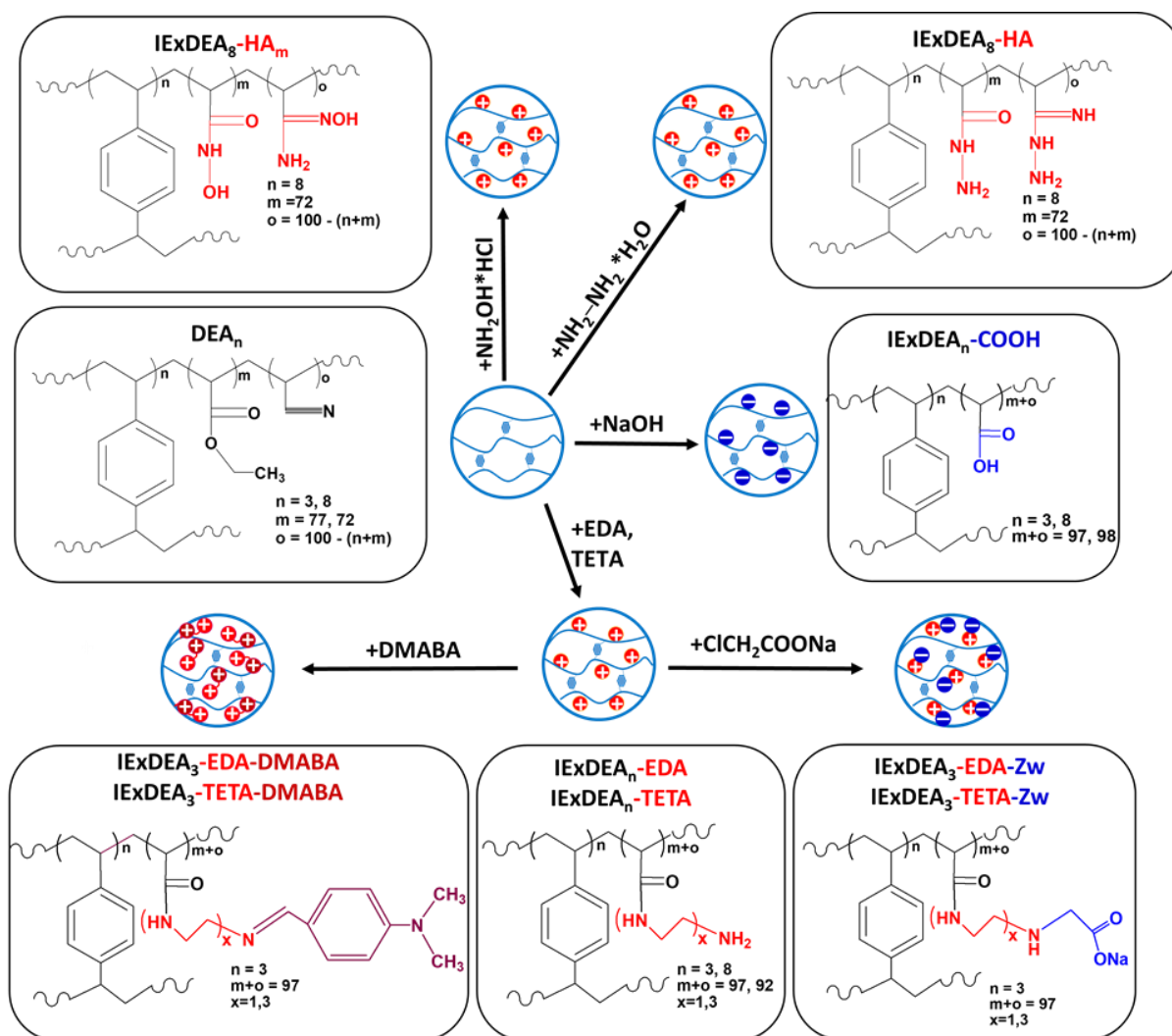
Obținerea acestor copolimeri s-a realizat prin tehnica copolimerizării radicalice în suspensie apoasă (**Schema 1**), într-un reactor de sticlă prevăzut cu agitator tip ancoră cu posibilitate de reglare a vitezei de agitare și condensator de reflux, cu scopul obținerii lor sub formă de particule sferice (forma cea mai întrebuintată pentru schimbătorii de ioni).



Schema 1. Reacția de obținere a copolimerilor acrilici.

Activitatea 2.2. Sinteza de rășini schimbătoare de ioni pornind de la copolimerii acrilici.

Copolimerii acrilici reticulați (DEA_n) pot fi utilizați pentru obținerea schimbătorilor de ioni (IEx) datorită proprietăților fizico-chimice mult mai bune decât a celor stirenici (*stabilitate termică, flexibilitatea, rezistență mecanică mai bună*). În obținerea rășinilor schimbătoare de ioni s-a selectat două tipuri de copolimeri acrilici reticulați cu 3% DVB (*structură flexibilă*) și 8% DVB (*structură rigidă*). Funcționalizarea acestor copolimeri acrilici cu grupări anionice $IExDEA_n-COOH$ (prin simpla hidroliză bazică a copolimerilor acrilici, reticulați cu 3% respectiv 8%, cu hidroxid de sodiu, $NaOH$), cationice, cu grupări aminice $IExDEA_n-EDA$ și $IExDEA_n-TETA$ (prin reacția de aminoliză a copolimerilor acrilici cu etilendiamină (EDA) și trietilentetramină (TETA)) și amfotere (prin reacția de carboximetilare cu cloracetat de sodiu ($ClCH_2COONa$) a $IExDEA_3-EDA$ și $IExDEA_3-TETA$), s-a realizat conform schemei de mai jos (**Schema 2**). Rășini schimbătoare de ioni cationice cu reticulare 8% s-au obținut și prin reacția copolimerului acrilic DEA_8 cu clorhidrat de hidroxilamină ($IExDEA_8-HA_m$), respectiv prin reacția cu hidrat de hidrazină ($IExDEA_8-HA$).



Schema 2. Reacția de obținere a rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici.

Tot din clasa schimbătorilor de ioni acrilici cationici (*reticulați cu 3%*) fac parte și alți doi compuși IExDEA₃-EDA-DMABA respectiv IExDEA₃-TETA-DMABA (*obținuți prin reacția cu 4-dimetilaminobenzaldehidă (DMABA) a rășinilor slab cationice (IExDEA₃-EDA și IExDEA₃-TETA)*). Aceste sinteze s-au realizat prin reacții de transformare polimer-analoage, utilizând echipamentul *stație de sinteză pentru laborator, complet echipată* achiziționată în etapa precedentă.

Activitatea 2.3. *Caracterizarea rășinilor schimbători de ioni: capacitate de schimb ionic, proprietăți structurale, morfologice și termo-mecanice.*

Proprietatea cea mai importantă a unui schimbător de ioni este *schimbul ionic*; pe lângă acesta, un rol important îl mai au *stabilitatea chimică, termică și mecanică*. Toate aceste proprietăți depind de natura chimică și morfologică a matricei, precum și de natura și numărul grupelor ionice atașate. Schimbul ionic poate avea loc datorită contra-ionilor mobili. *Capacitatea de schimb (Cs)* indică numărul de grupe funcționale, acide sau bazice, pe o cantitate de schimbător de ioni specificată, și poate fi: capacitate de schimb *gravimetrică și volumică* având ca unități de măsură miliechivalenți/gram de schimbător uscat ($\text{mechiv} \cdot \text{g}^{-1}$), respectiv miliechivalenți/ cm^3 de schimbător complet umflat ($\text{mechiv} \cdot \text{cm}^{-3}$). Această capacitate este o constantă a produsului și nu depinde de condițiile experimentale. *Greutatea volumică (Gv, exprimată în g/mL)*, determină pierderea masică (*în greutate*) a unui volum cunoscut de schimbător de ioni complet hidratat (umflat în fază apoasă) până la greutatea constantă. *Gradul maxim de umflare (Q_{max})* este dat de raportul masic dintre schimbătorul de ioni hidratat (umflat) și cel în stare uscată. Rezultatele obținute sunt prezentate în **Tabelul 1**. Toate măsurătorile au fost realizate la temperatura camerei (25°C).

Tabelul 1. Caracteristici specifice ale rășinilor schimbătoare de ioni.

IExDEA _n	Cs (mEq/mL)		Cs (mEq/g)		G _v (g/mL)	Q _{max} (g/g)	Ds (μEq/g)	Dm (mm)
IExDEA ₃ -EDA	0.33		3.50		0.094	173.03	+9.84	0.532
IExDEA ₃ -EDA-DMABA	0.47		4.57		0.102	197.28	+5.29	0.616
IExDEA ₃ -TETA-DMABA	0.85		6.84		0.131	45.79	+2.68	0.732
IExDEA ₃ -TETA	0.73		7.95		0.112	174.10	+8.22	0.638
IExDEA ₃ -EDA-Zw	3.19 ^a	0.26 ^b	18.21 ^a	4.95 ^b	0.053	239.60	-135.08	0.993
IExDEA ₃ -TETA-Zw	6.13 ^a	0.51 ^b	22.33 ^a	6.21 ^b	0.082	200.28	-73.22	1.059
IExDEA ₃ -COOH	1.39		4.63		0.23	174.17	-9.09	0.492
IExDEA ₈ -EDA	0.97		3.00		0.323	149.45	+4.01	0.358
IExDEA ₈ -TETA	1.60		6.90		0.236	132.88	+6.40	0.438
IExDEA ₈ -COOH	0.79		1.27		0.322	52.05	-7.56	0.326
IExDEA ₈ -HA _m	1.286		0.660		0.588	176.47	-189.85	0.304
IExDEA ₈ -HA	0.261		14.285		0.058	9.26	-4.5	0.237

a-acid, b-bază

Densitatea de sarcini ionice (Ds) a fost determinată prin titrare polielectrolitică folosind detectorul de sarcini Mütek PCD 03 (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Germania). Densitatea de sarcini a fost calculată din cantitatea de soluții standard [10^{-3} M poli(etilen sulfonat de sodiu)-PESNa sau poli(clorură de dialildimetil amoniu)-PDADMAC] necesare pentru atingerea valorii zero a potențialului.

Dimensiunea și forma rășinilor schimbătoare de ioni (Dm) au fost investigate cu sistemul de caracterizare a particulelor Morphologi G3SE (Malvern Instruments, Malvern, UK). Probele au fost dispersate pe o suprafață de sticlă prin injecție cu aer, folosind o unitate de dispersie a probelor. Dimensiunea microparticulelor a fost determinată selectând particulele cu dimensiune între 0,3 și 1.5 μm (particule complet formate, neagregate).

Morfologia suprafeței rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici a fost evidențiată prin microscopie electronica de baleiaj (SEM). Cantitatea de reticulant influențează structura microparticulelor, creșterea cantității de agent de reticulare conducând la structuri mai dense. Pe scurt, se observă diferențele de suprafață dintre copolimerul DEA_3 și DEA_8 , suprafața fiind mai netedă și mai densă în cazul DEA_8 , cu mici fisuri pentru rășina DEA_3 . După cum se observă în **Figura 1**, modificările suprafețelor după funcționalizarea copolimerilor depind de gradul de reticulare a precursorilor, crescând conținutul DVB la 8% structurile devin mai compacte, suprafața specifică după funcționalizare nu se modifică, fiind asemănătoare cu copolimerul acrilic de plecare DEA_8 , indiferent de amina utilizată în procesul de aminoliză (EDA sau TETA). Structura microsferelor după introducerea grupărilor funcționale a influențat puternic morfologia structurii inițiale, la o densitate de reticulare de 3% DVB.

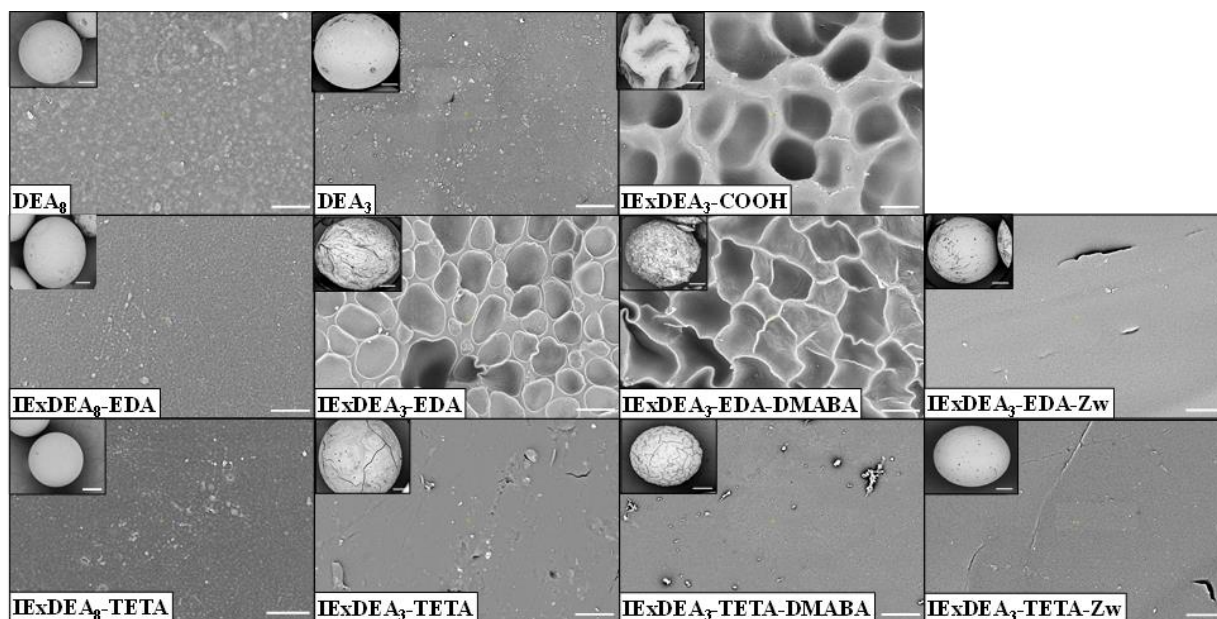


Figura 1. Micrografiile SEM ale rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici (500 μm scală). Dimensiune figură introdusă (microsferă, 10 μm scală).

Evaluarea calitativă a modificărilor chimice structurale efectuate asupra copolimerilor acrilice au fost evidențiate prin spectroscopie FTIR-ATR (**Figura 2**).

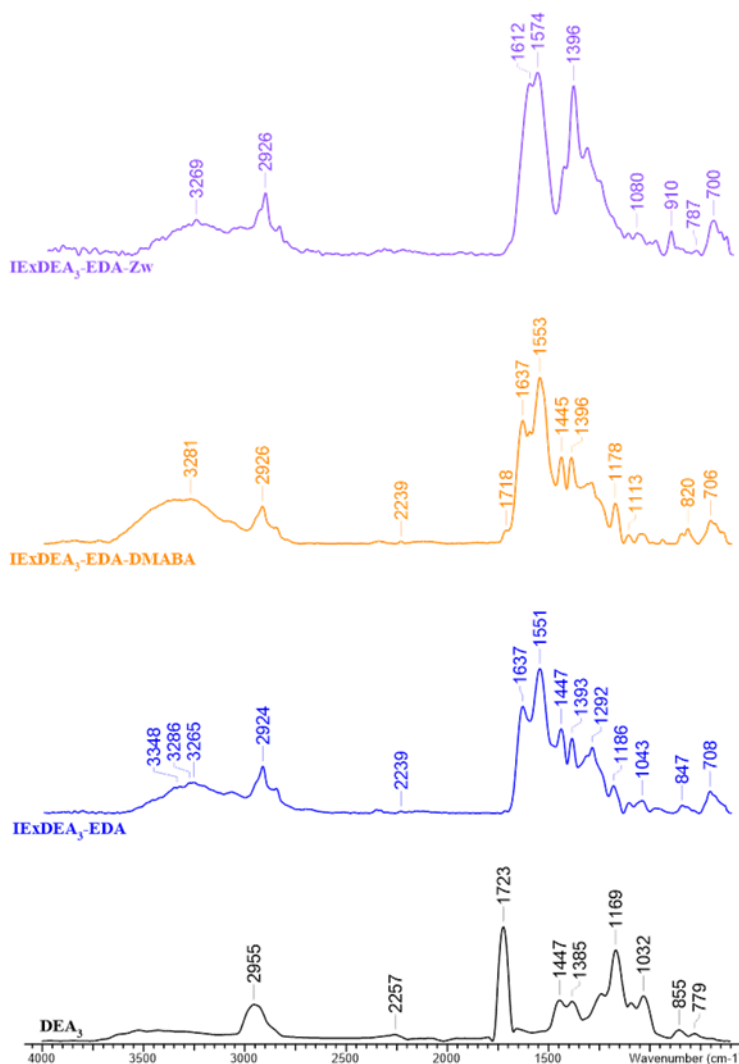


Figura 2. Spectrele FTIR-ATR ale rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici.

Astfel, spectrul copolimerului acrilic DEA_3 prezintă semnale intense caracteristice grupării funcționale esterice ($-\text{COO}-$), la 1723 cm^{-1} (vibrație de întindere $-\text{C}=\text{O}$) și la aproximativ $\sim 1169 \text{ cm}^{-1}$ (vibrație de întindere $-\text{C}-\text{O}$). Se poate observa prezența grupării nitril ($-\text{C}\equiv\text{N}$) prin semnalul caracteristic la numărul de undă 2257 cm^{-1} . După aminoliză cu EDA, în spectrul FTIR-ATR IExDEA₃-EDA au apărut noi benzi, după cum urmează: *gruparea aminică* ($-\text{NH}_2$) la numerele de undă 3348 cm^{-1} și 3286 cm^{-1} (vibrațiile de întindere asimetrică și simetrică), respectiv la 847 cm^{-1} (vibrație de îndoire în afara planului); *gruparea $-\text{NH}-$ amidică* la 3265 cm^{-1} (vibrație de întindere), 1551 cm^{-1} și 708 cm^{-1} (vibrație de îndoire în plan respectiv în afara planului). Semnalele corespunzătoare inelului benzenic și legăturii carbonilice $-\text{C}=\text{O}$ (vibrații de întindere) sunt încă prezente, dar deplasate hipsocromic. Spectrul FTIR a confirmat, de asemenea, structura IExDEA₃-

EDA-DMABA, prin absorbția caracteristică carbon-azot din amina terțiară la 1178 cm^{-1} (grupare $-\text{C}-\text{N}$) și legătura iminică ($\text{C}=\text{N}$) la numărul de undă 1718 cm^{-1} . De asemenea, toate semnalele prezente în spectrul compusului de plecare sunt încă prezente, dar ușor deplasate.

Benzile caracteristice schimbătorului amfoter IExDEA₃-EDA-Zw sunt la 1574 cm^{-1} , vibrație caracteristică legăturii simple $\text{C}-\text{O}$ (vibrații $-\text{C}-\text{O}$) și la 1612 cm^{-1} , semnal caracteristic vibrației de întindere a legăturii carbonilice $-\text{C}=\text{O}$ din gruparea carboxilică. Semnalul slab de la 3269 cm^{-1} (vibrație de întindere $\text{N}-\text{H}$) și 700 cm^{-1} (vibrație de îndoire în afara planului $\text{N}-\text{H}$) demonstrează faptul că gruparea amidică este încă prezentă în suportul modificat (**Figura 2**).

Analiza termogravimetrică (ATG) a copolimerilor acrilici reticulați și schimbătorilor de ioni acrilici s-a realizat cu un Analizor Termogravimetric TGA 5500. Stabilitatea termică a schimbătorilor de ioni depinde de natura chimică a grupelor funcționale introduse (**Figura 3**). În intervalul $350-450^\circ\text{C}$ copolimerul acrilic DEA₃ prezintă o singură descompunere pronunțată, când descompunerea se produce aproape instantaneu (reacție de depolimerizare). Atât DEA₃ cât și schimbătorul de ioni anionic IExDEA₃-COOH au temperaturile de descompunere apropiate ($350-450^\circ\text{C}$), într-o singură etapă de descompunere.

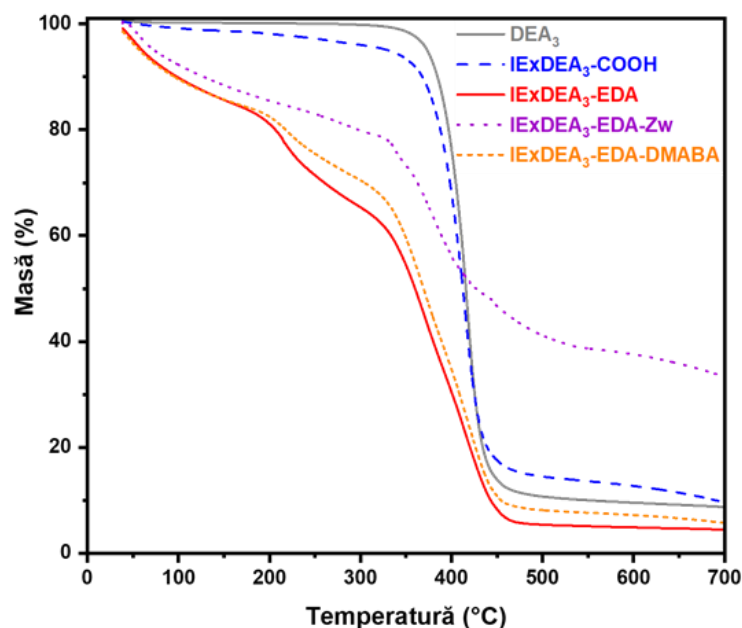


Figura 3. Curbele ATG ale rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici.

IExDEA₃-EDA prezintă o descompunere termică diferită și mai complexă comparativ cu copolimerul de plecare (DEA₃). Descompunerea termică începe cu eliminarea urmelor de apă, continuă cu eliminarea substanțelor ușor volatile (NH_3), reacția de depolimerizare cu formare de molecule largi organice și în final ruperea legăturilor și formarea produșilor secundari de reacție. A doua etapă de descompunere are loc la temperaturi cuprinse între $150-300^\circ\text{C}$, un proces mult

mai intens la această temperatură comparativ cu ceilalți schimbători de ioni. Acest tip de schimbători de ioni este foarte sensibil la temperaturi ce depășesc 200°C, fapt ce se observă din alura curbei cu pierderile în greutate. Schimbătorul de ioni IExDEA₃-EDA-DMABA prezintă o descompunere termică similară cu compusul său de plecare IExDEA₃-EDA, doar că pierderea în greutate este mai lentă. Dacă se analizează comportarea termică a schimbătorului de ioni amfoter IExDEA₃-EDA-Zw, se observă faptul că stabilitatea termică a acestuia este mult mai mare decât a celor prezentați anterior, cele 3 etape de descompunere au loc mult mai lent, cu o pierdere în greutate mai mică (~20% pe intervalul 40-350°C). Mai mult decât atât, după ultima etapă degradarea termică nu este totală (~ 30% reziduu).

Activitatea 2.4. Sorbții ai ionilor metalelor grele din ape simulate și din apele prelevate de la Tarnița, în regim static, utilizând rășini schimbătoare de ioni.

Studiile de sorbție s-au realizat utilizând echipamentul *Shaker cu accesorii, cu încălzire și incubare* achiziționat în etapa 1 a proiectului. Schimbătorii de ioni acrilici obținuți au fost testați ca sorbenți pentru ioni ai metalelor grele (Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺) în sistem multicomponent (amestec a celor 4 ioni metalici), din ape simulate (concentrație ion metalici 1 mM) și apă reală colectată din zona poluată Tarnița (**Figura 4**). Pe scurt, s-a utilizat 1 mL de rășină schimbătoare de ioni pentru sorbția a 50 mL soluție multicomponentă cu ioni ai metalelor grele (*din ape simulate și din apa prelevată de la Tarnița*), în regim static (250 rpm), la temperatura de 25°C, sub agitare, timp de 24 ore.

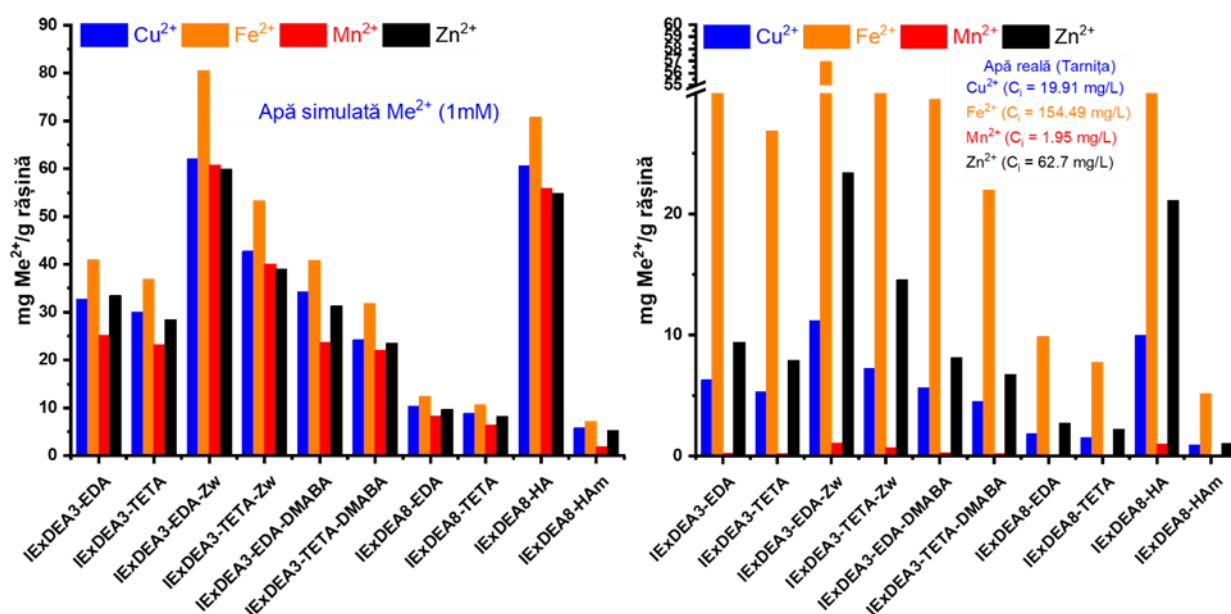


Figura 4. Sorbții ai ionilor metalelor grele din ape simulate și din apele prelevate de la Tarnița, în regim static, utilizând rășini schimbătoare de ioni.

Cum era de așteptat, o mare capacitate de sorbție a prezentat schimbătorul de ioni amfoter, IExDEA₃-EDA-Zw (*funcționalizare cu grupe cationice și anionice*), atât în cazul apei simulate cât și în cazul apei reale prelevate de la Tarnița. Schimbătorii de ioni acrilici derivați din copolimerul reticulat cu 8% a avut o capacitate de sorbție mai redusă comparativ cu aceiași schimbători de ioni dar proveniți din copolimer acrilic reticulat 3% (*schimbătorii proveniți din aminoliza cu EDA și TETA*). Capacitatea de sorbție a ionilor metalelor grele de către schimbătorii de ioni acrilici depinde de tipul și accesibilitatea grupărilor funcționale atașate la copolimerul acrilic cât și de gradul de reticulare a copolimerului. Reținerea ionilor metalici de către schimbătorii de ioni acrilici s-a demonstrat vizual (*schimbarea culorii perlelor de schimbători*) prin realizarea de fotografii înainte și după procesul de sorbție (**Figura 5**) cu ajutorul unui microscop optic Alpha (Ungaria), la 2.5x magnitudine și fotografiate cu ajutorul camerei CMEX 5 (Euromex-Olanda).

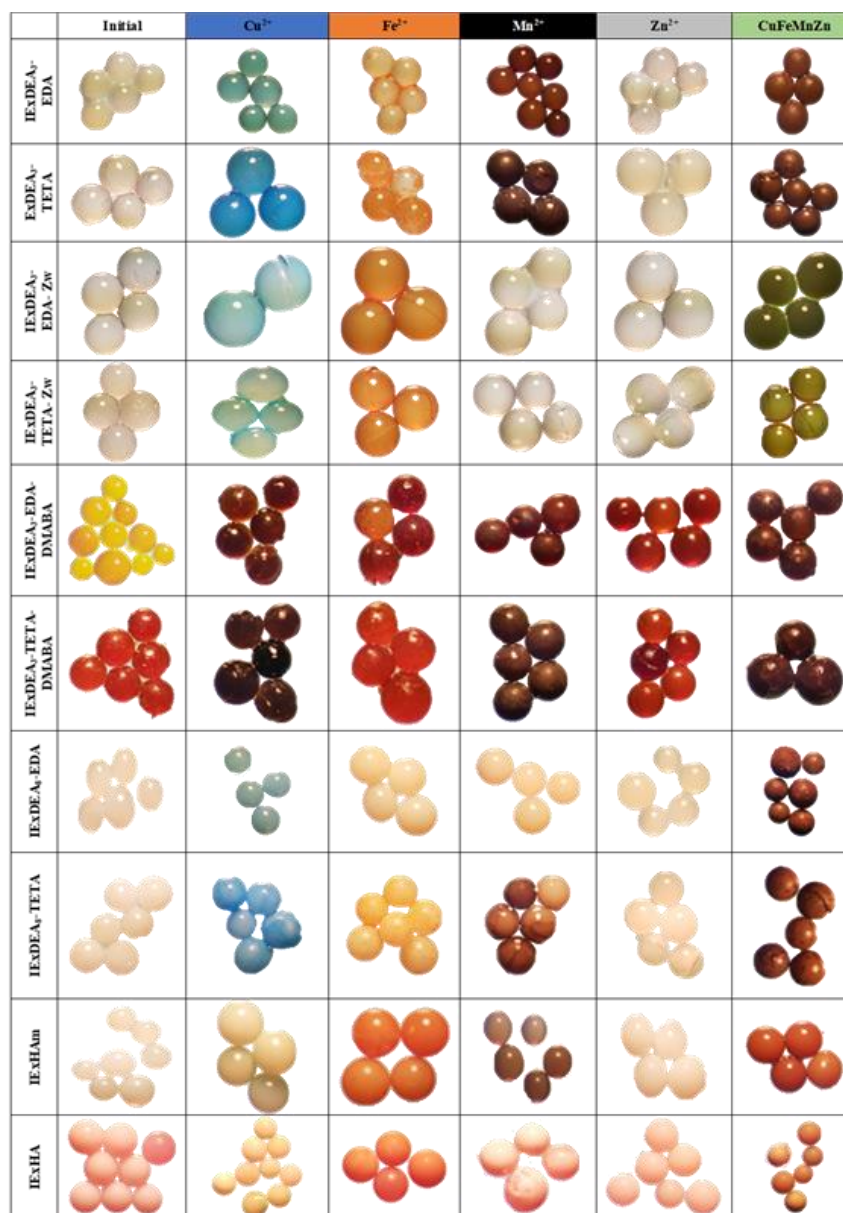


Figura 5. Poze ale schimbătorilor de ioni acrilici înainte și după procesul de sorbție.

Activitatea 2.5. Investigarea procesului de sorbție: cinetica, izoterme și termodinamică

Au fost evaluate proprietățile de sorbție a rășinilor schimbătoare de ioni acrilici (cu cele mai bune rezultate de sorbție IExDEA₃-EDA-Zw, IExDEA₃-TETA-Zw, respectiv IExDEA₈-HA) pentru îndepărtarea ionilor metalelor grele din soluții apoase, utilizând metoda statică. Influența timpului de contact asupra capacității de sorbție a ionilor metalelor grele (amestec multicomponent Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ 1 mM) de către schimbătorii de ioni selectați este reprezentată în **Figura 6**. Cinetica procesului de sorbție a ionilor metalelor grele a fost realizată la temperatura de 25 °C, 250 rpm, utilizând 1 mL de schimbător de ioni. După cum se poate observa din **Figura 6**, capacitatea de sorbție în cazul tuturor celor 4 ioni metalici analizați prezintă o creștere bruscă la început, fapt datorat prezenței unui număr mare de grupări funcționale active disponibile. Pe măsură ce aceste grupări funcționale devin inactive și mai greu accesibile, capacitatea de sorbție este mai lentă până la starea de echilibru. Timpul optim de contact a fost setat la 240 min.

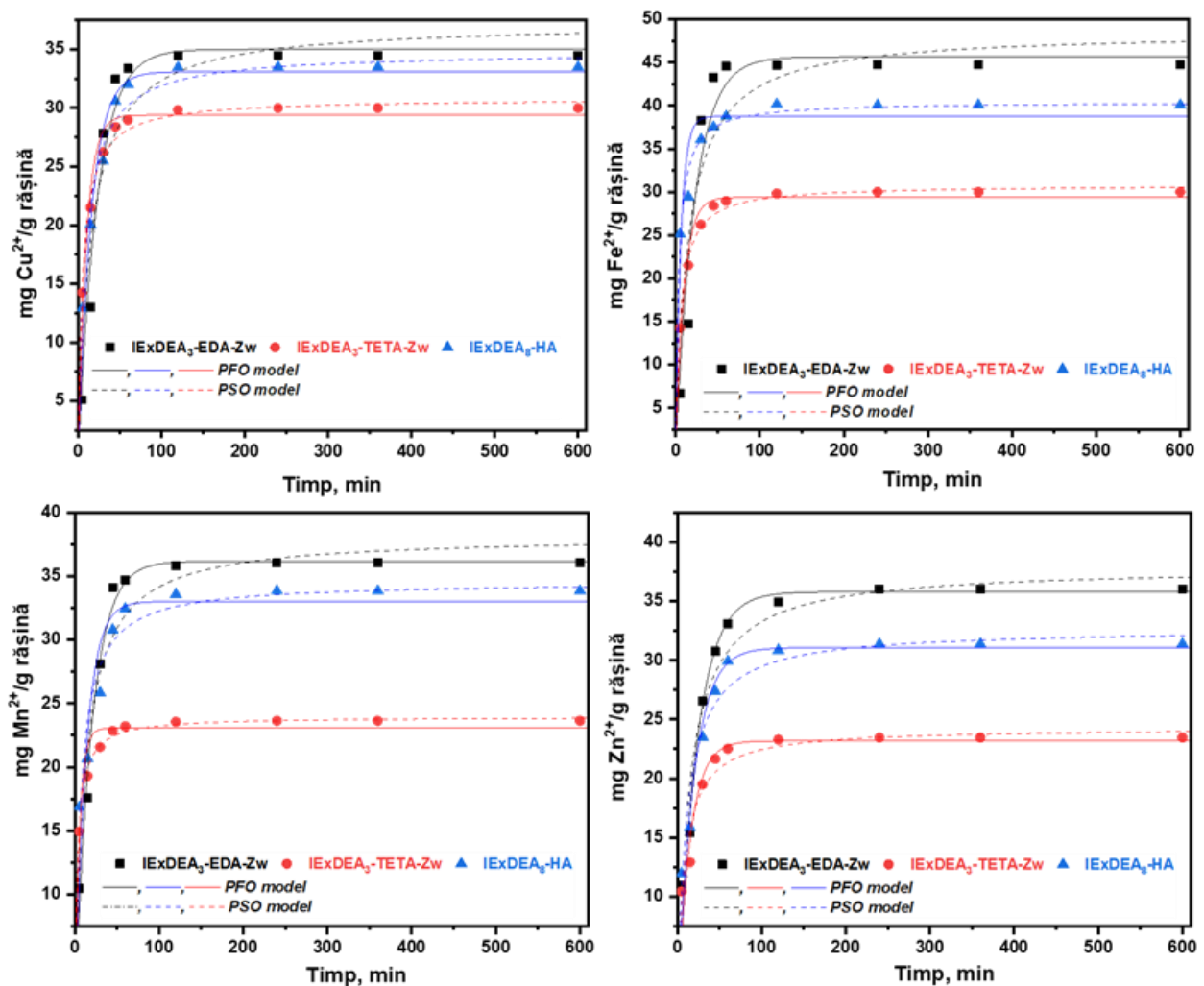


Figura 6. Influența timpului de contact asupra sorbției amestecului multicomponent de ioni Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ și Zn²⁺ ($C_i=1$ mM) de către schimbătorii de ioni selectați.

Datele cinetice obținute în cazul sorbției amestecului multicomponent (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} și Zn^{2+}) de către IExDEA₃-EDA-Zw, IExDEA₃-TETA-Zw, respectiv IExDEA₈-HA au fost fitate utilizând modelele cinetice de ordin 1 (PFO, modelul Langergren) și modelul cinetic de ordin 2 (PSO, modelul Ho and McKay). Parametrii cinetici obținuți după fitarea datelor experimentale pe cele două modele sunt reprezentați în **Tabelul 2**.

Tabelul 2. Parametrii cinetici pentru sorbția ionilor metalelor grele de către schimbătorii de ioni acrilici.

Model Cinetic	Experimental	PFO:				PSO:				
		$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t})$								
$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$										
Schimbător de ioni										
Metal Ions	IExDEA ₃ -EDA-Zw	IExDEA ₃ -TETA-Zw	IExDEA ₈ -HA	IExDEA ₃ -EDA-Zw	IExDEA ₃ -TETA-Zw	IExDEA ₈ -HA	IExDEA ₃ -EDA-Zw	IExDEA ₃ -TETA-Zw	IExDEA ₈ -HA	
Cu²⁺	$q_{e,calc}$ (mg/g)	34.49	23.58	33.50	35.00	23.31	33.09	37.27	24.52	34.77
	k_1 (min ⁻¹)	-	-	-	4.40·10 ⁻²	7.46·10 ⁻²	6.29·10 ⁻²	1.76·10 ⁻³	5.19·10 ⁻³	3.18·10 ⁻³
	R ²	-	-	-	0.9806	0.9921	0.9783	0.9335	0.9911	0.9877
	χ^2	-	-	-	3.3690	0.4809	2.6523	11.5789	0.5415	1.5026
Fe²⁺	$q_{e,calc}$ (mg/g)	44.73	29.99	40.08	45.65	29.39	38.75	48.59	30.81	40.44
	k_1 (min ⁻¹)	-	-	-	4.46·10 ⁻²	0.10	0.16	1.37·10 ⁻³	5.72·10 ⁻³	6.83·10 ⁻³
	R ²	-	-	-	0.9616	0.9827	0.9517	0.9058	0.9955	0.9895
	χ^2	-	-	-	11.7429	1.5574	7.1275	28.8149	0.4044	1.5569
Mn²⁺	$q_{e,calc}$ (mg/g)	36.06	23.64	33.85	36.17	23.06	33.01	38.18	23.95	34.55
	k_1 (min ⁻¹)	-	-	-	1.16·10 ⁻²	0.18	7.59·10 ⁻²	2.23·10 ⁻³	1.34·10 ⁻²	4.08·10 ⁻³
	R ²	-	-	-	0.9922	0.9784	0.9389	0.9682	0.9981	0.9774
	χ^2	-	-	-	1.2477	1.1097	7.0131	5.1036	0.0967	2.5938
Zn²⁺	$q_{e,calc}$ (mg/g)	36.04	23.54	31.38	35.79	23.17	31.07	37.90	24.27	32.66
	k_1 (min ⁻¹)	-	-	-	4.42·10 ⁻²	6.74·10 ⁻²	5.28·10 ⁻²	1.89·10 ⁻³	5.04·10 ⁻³	2.83·10 ⁻³
	R ²	-	-	-	0.9864	0.9645	0.9732	0.9769	0.9751	0.9784
	χ^2	-	-	-	2.1329	2.0806	2.9399	3.5996	1.4627	2.3689

Reprezentările grafice (**Figura 6**) și datele cinetice (**Tabelul 2**) demonstrează faptul că modelul cinetic PFO se adaptează cel mai bine la sorbția ionilor metalelor grele de către schimbătorul de ioni IExDEA₃-EDA-Zw, valoarea factorului de regresie R² fiind mai mare

comparativ cu modelul PSO. Aceasta fitare PFO demonstrează faptul că mecanismul de sorbție pentru Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} și Zn^{2+} de către IExDEA₃-EDA-Zw (schimbător cationic) este controlat doar de schimbul de cationi. În cazul celorlalți doi schimbători de ioni IExDEA₃-TETA-Zw, respectiv IExDEA₈-HA datele experimentale s-au fitat cel mai bine pe modelul PSO, fapt ce demonstrează că sorbția ionilor metalelor grele depinde și de accesibilitatea grupărilor aminice respectiv carboxilice (în cazul IExDEA₃-TETA-Zw).

Într-un alt experiment a fost investigată sorbția ionilor metalelor grele de către rășinile schimbătoare de ioni în funcție de pH-ul soluției, la temperatura 25°C, domeniu de pH: 1-7, în regim static la 250 rpm, timp de 24 de ore, 1 mL schimbător de ioni și concentrație ion metalic 1 mM (**Figura 7**). Pe baza datelor obținute, pH-ul optim pentru sorbția de ioni ai metalelor grele (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} și Zn^{2+}) de către rășinile schimbătoare de ioni, este aproximativ 3-4 (sorbția de ioni metalici crescând odată cu creșterea pH-ului). La pH>6, apare precipitarea ionilor metalelor grele sub formă de hidroxizi $\text{Me}(\text{OH})_2$, fenomen ce conduce la inhibarea procesului de sorbție (cantitatea de ion metalic sorbit la pH>6 scade).

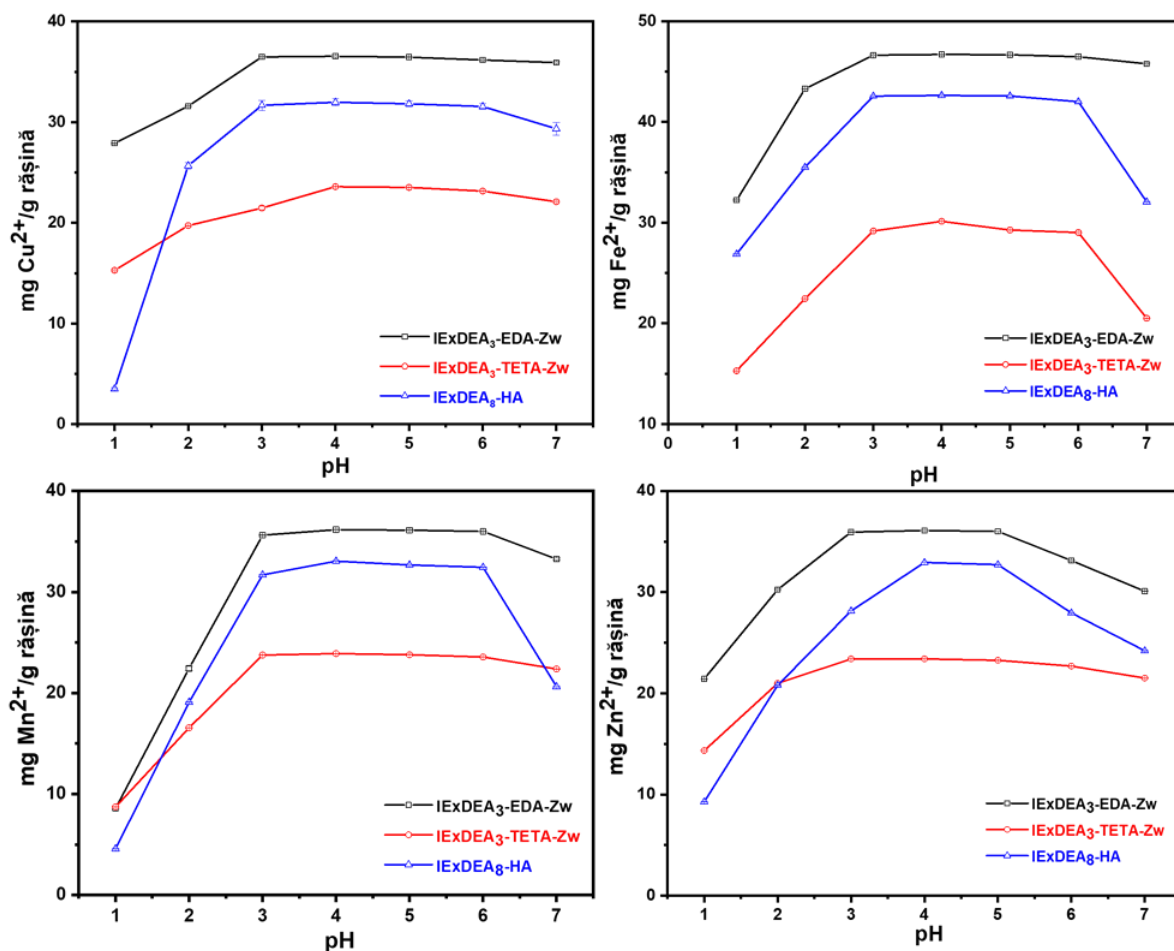


Figura 7. Sorbția ionilor metalelor grele din ape simulate funcție de pH, utilizând rășini schimbătoare de ioni.

Concentrația inițială a ionilor metalici reprezintă, de asemenea, un parametru important în evaluarea capacității de sorbție a ionilor metalelor grele de către schimbătorii de ioni. Sorbția s-a realizat în regim static la 250 rpm, timp de 24 de ore, utilizând 1 mL schimbător de ioni și 50 mL soluție de apă sintetică ($C_{iMe^{2+}} = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 \text{ mM}$), la temperatura 25°C . Așa cum este reprezentat în **Figura 8**, capacitatea de sorbție a schimbătorilor de ioni selectați crește odată cu creșterea concentrației ionului metalic, în timp ce eficiența sorbției scade o dată cu creșterea concentrației ionului metalic. Explicația ar fi că numărul de grupări funcționale active precum și accesibilitatea lor scade o dată cu creșterea concentrației ionului metalic, precum și creșterea forței motrice a gradientului de concentrație produsă de creșterea concentrației ionilor metalici care conduce la o eficiență mai scăzută a procesului de sorbție.

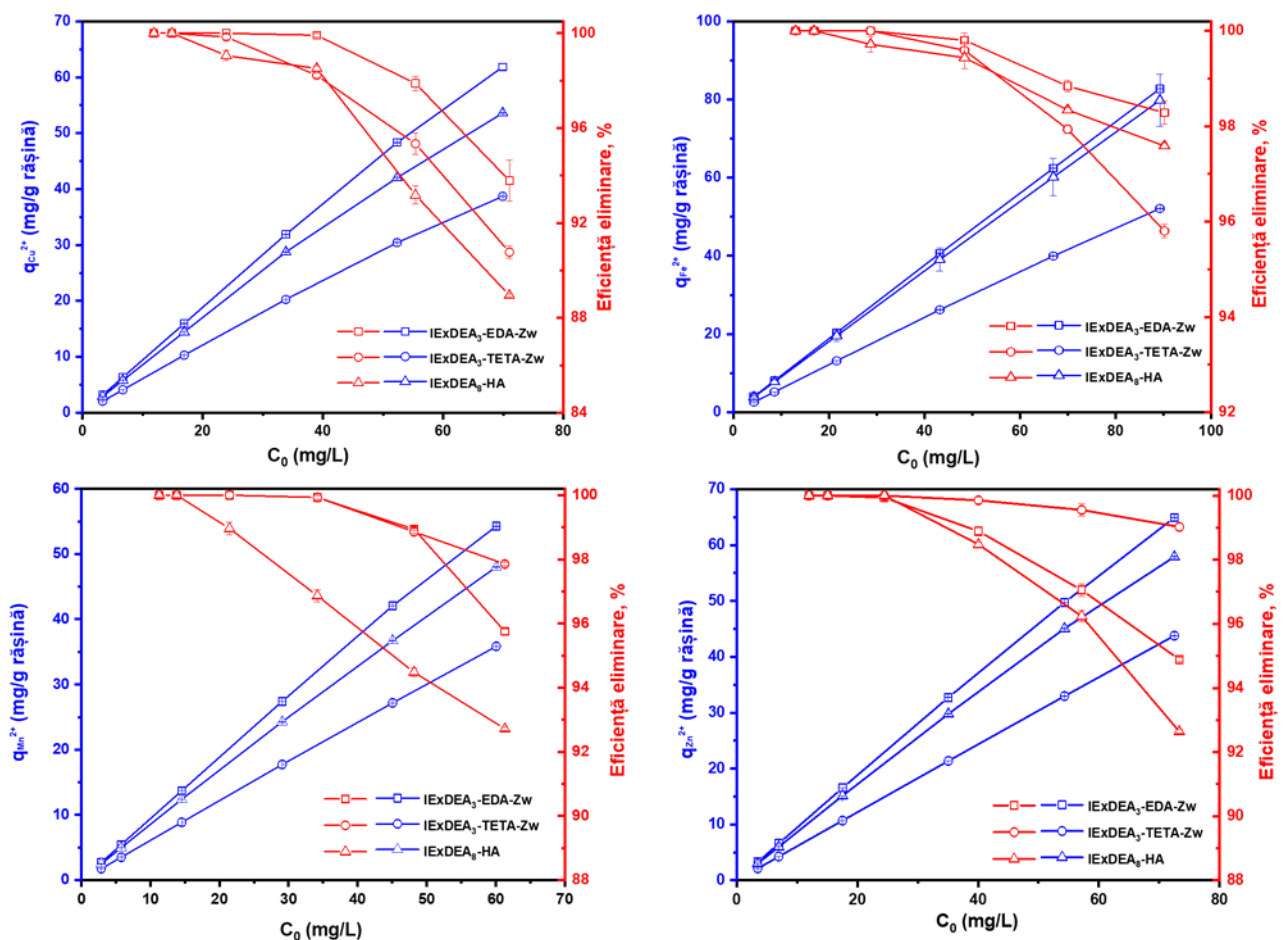


Figura 8. Sorbția ionilor metalelor grele din ape simulate în funcție de concentrația inițială a ionului metalic (C_0 mg/L), utilizând rășini schimbătoare de ioni.

Un alt studiu s-a axat pe influența temperaturii asupra procesului de sorbție a ionilor metalelor grele de către rășinile schimbătoare de ioni acrilici. Astfel, s-a utilizat 1 mL schimbător de ioni la sorbția a 50 mL soluție amestec multicomponent (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} și Zn^{2+}) de

concentrație 1 mM, în regim static la 250 rpm, timp de 24 de ore, la temperaturile de 20 °C, 25 °C, 30 °C și 40 °C.

După cum se poate observa din **Figura 9**, capacitatea de sorbție în cazul tuturor celor trei schimbători testați (IExDEA₃-EDA-Zw, IExDEA₃-TETA-Zw, IExDEA₈-HA) asupra amestecului multicomponent de ioni metalici absorbită scade odată cu creșterea temperaturii. De asemenea, nu s-au observat diferențe majore la temperaturi mai mici de 25 °C, ceea ce confirmă că temperatura optimă de lucru este 25 °C.

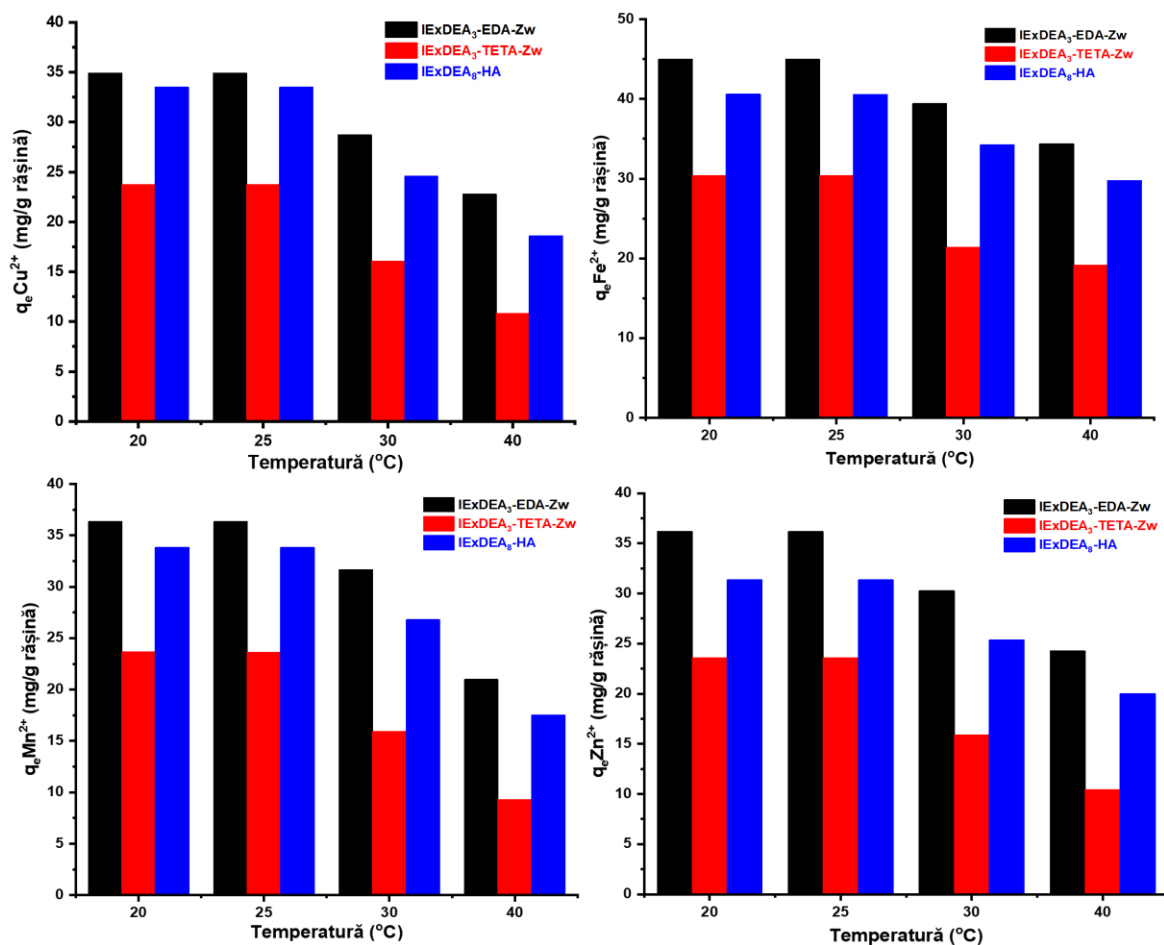


Figura 9. Sorbția ionilor metalelor grele din ape simulate funcție de temperatură, utilizând rășini schimbătoare de ioni.

Activitatea 2.6. Desorbția și reutilizarea rășinilor schimbători de ioni în regim static

Desorbția și reutilizarea schimbătorilor de ioni reprezintă un aspect foarte important cu privire la recuperarea ionului metalic și reutilizarea sorbentului regenerat în cât mai multe cicluri posibile de sorbție/desorbție. Desorbția ionilor metalici a fost efectuată în două etape: mai întâi îndepărtarea ionilor metalici cu HCl 0,1 M și apoi regenerarea schimbătorilor de ioni acrilici cu NaOH 0,1 M, urmată de spălare cu apă distilată de 5-6 ori până la atingerea valorii de pH neutru. După acești pași, materialul poate fi utilizat pentru un alt ciclu de sorbție.

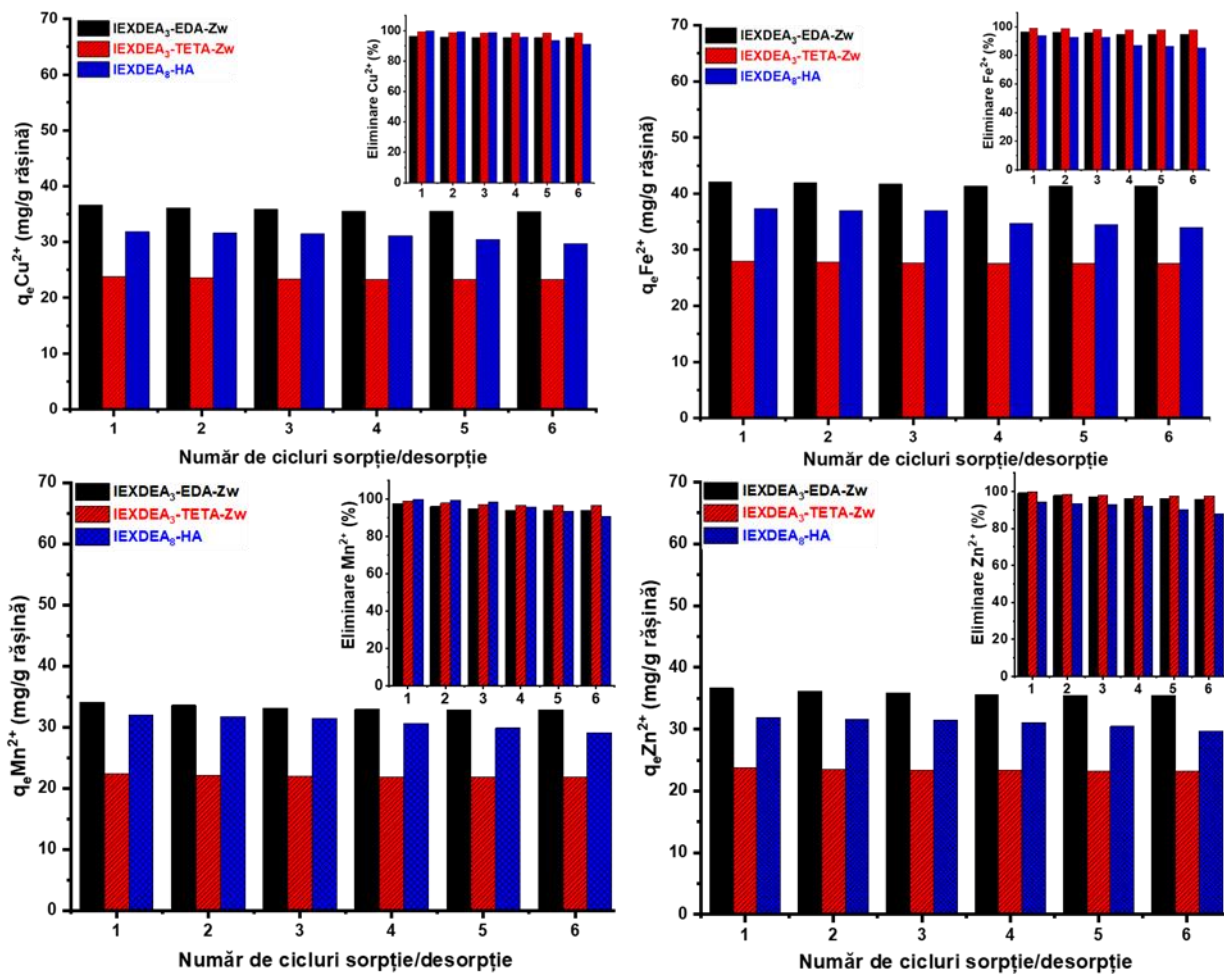


Figura 10. Cicluri sorbție/desorbție a ionilor metalelor grele din ape utilizând rășini schimbătoare de ioni.

După cum se poate observa în **Figura 10**, capacitatea de sorbție a ionilor metalelor grele (amestec Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺) pe rășini schimbătoare de ioni nu se modifică substanțial în cele 6 cicluri de sorbție/desorbție pentru schimbătorii de ioni reticulați cu 3%. În cazul schimbătorului ionic cu reticulare 8% (IExDEA₈-HA), eficiența capacității de sorbție a început să scadă după al treilea ciclu de sorbție, după cele 6 cicluri de sorbție/desorbție capacitatea de sorbție a scăzut cu 8,76% în cazul Cu²⁺, 8,42% în cazul Fe²⁺, 9,07% în cazul Mn²⁺ și respectiv 6,47% în cazul Zn²⁺. Aceste rezultate obținute demonstrează faptul că rășinile ionice cu reticulare mică (3% DVB) sunt materiale stabile comparativ cu rășinile cu reticulare mare (8% DVB), procesul de sorbție este reversibil și, de asemenea, există posibilitatea de a reutiliza rășinile schimbătoare de ioni selectate la cel puțin în patru cicluri de sorbție, pentru schimbătorii de ioni cu reticulare 8%, respectiv cel puțin șase cicluri pentru schimbătorii de ioni cu reticulare mică 3%.

Activitatea 2.7. Diseminare rezultate

- **Stagii scurte de cercetare**

1. Institutul de Polimeri, Academia de Științe a Bulgariei, Sofia, Bulgaria, în perioada **23 August – 10 Septembrie 2021**, Tema: “*Materiale polimerice poroase cu aplicații medicale și de protecție a mediului*” (“*Porous polymeric materials for medical and environmental applications*”).
2. Institutul Leibniz de Cercetare a Polimerilor, Dresda, Germania, în perioada **25 Octombrie – 07 Noiembrie 2021**, Tema: “*Wastewater heavy ion metals decontamination with ion exchange resins: Tarnita closed mine pollution case, surface characterizations by XPS*”.

- **Lucrări în reviste cotate ISI**

1. **Marius-Mihai Zaharia**, Ana-Lavinia Vasiliu, Marin-Aurel Trofin, Daniela Pamfil, Florin Bucatariu, Stefania Racovita, **Marcela Mihai**. Design of multifunctional composite materials based on acrylic ion exchangers and CaCO₃ as sorbents for small organic molecules, *React. Funct. Polym.*, **166**, 104997, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104997>.
2. **Marius-Mihai Zaharia**, Claudiu-Augustin Ghiorghita, Marin-Aurel Trofin, Florica Doroftei, Irina Rosca, **Marcela Mihai**. Multifunctional composites of zwitterionic resins and silver nanoparticles for point-of-demand antimicrobial applications, *Mater. Chem. Phys.*, **275**, 125225, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125225>.
3. Radu Necula, **Marius Zaharia***, Alina Butnariu, Maria-Magdalena Zamfirache, Andriana Surleva, Catalina Ionica Ciobanu, Olga Pintilie, Carmen Iacoban, Gabi Drochioiu. Heavy metals and arsenic in an abandoned barite mining area: ecological risk assessment using biomarkers, *Environ. Forensics*, <https://doi.org/10.1080/15275922.2021.1976315>

- **Lucrari prezentate la manifestari stiintifice internationale, publicate integral in volume editate intr-o editura consacrata din strainatate, inclusiv electronic (Conference Proceedings Citation Index- Science, Web of Science, Thomson Reuters)**

1. **M.-M. Zaharia**, A.-L. Vasiliu, M.-A. Trofin, M.-M. Bazarghideanu, C. Blegescu, **M. Mihai**. Synthesis and characterization of acrylic ion exchange resins and their environmental applications as sorbents, *Proceedings of International Conference Progress in Organic Macromolecular Compounds*, ISSN 2810 – 2347 ISSN – L 2810 – 2126, 123-124, 2021.

- **Participare manifestări științifice**

1. **M. Zaharia**, I. Bunia, F. Bucatariu, C.A. Ghiorghita, D. Schwarz, **M. Mihai**. Wastewater decontamination of heavy metal ions using ion exchange resins based on acrylic copolymers, *Bucharest Polymer Conference 2nd Edition, University POLITEHNICA of Bucharest, Romania*, 10-11 Iunie 2021 (Comunicare orală).

2. **M.-M. Zaharia**, F. Bucatariu, L.-M. Petrița, A.-L. Vasiliu, **M. Mihai**. Synthesis and characterization of ion exchange resins based on acrylic copolymers with high affinity to different heavy metal ions, *Materials, Methods & Technologies 23rd International Conference, Burgas, Bulgaria*, 19-22 August 2021 (Comunicare orală).
3. **M. Mihai**, **M.-M. Zaharia**, C.-A. Ghiorghita, M. M. Bzarghideanu, A.-L. Vasiliu, M.-A. Trofin. Nano-silver in-situ synthesis in zwitterionic beads, as antimicrobial inorganic/organic composites, *Materials, Methods & Technologies 23rd International Conference, Burgas, Bulgaria*, 19-22 August 2021 (Comunicare orală).
4. **M.-M. Zaharia**, F. Bucatariu, M. Ignat, M.-A. Trofin, **M. Mihai**, Acrylic ion exchange resins. Synthesis and preliminary tests on water cleaning from Tarnița closed mine area, *11th International Conference on Environmental Engineering and management (ICEEM11), Muttenz, Switzerland*, 8-10 Septembrie 2021 (Comunicare orală).
5. **M.-M. Zaharia**, A.-L. Vasiliu, M.-A. Trofin, M.-M. Bazarghideanu, C. Blegescu, **M. Mihai**, Synthesis and characterization of acrylic ion exchange resins and their environmental applications as sorbents, *Progress in Organic and Macromolecular Compounds, 28th Edition (MacroIasi 2021), Iasi, Romania*, 7 - 9 Octombrie 2021 (Poster).
6. A.-L. Vasiliu, **M.-M. Zaharia**, **M. Mihai**, Ionic beads/CaCO₃ composites as sorbents for small organic molecules, *ICMPP-OPEN DOOR TO THE FUTURE-Scientific Communications of Young Researchers, 2nd Edition (MacroYouth'2021), Iasi, Romania*, 19 Noiembrie 2021 (Comunicare orală).

- **Pagina web de diseminare a rezultatelor proiectului**

<https://www.icmpp.ro/projects/14/about.php?id=1> a fost actualizată permanent.

NOTĂ:

Toate rezultatele cercetărilor științifice prezentate în acest raport reprezintă proprietatea intelectuală a echipei proiectului WHIERTARN și sunt protejate de legislația națională și europeană în domeniu. Orice utilizare, reproducere, distribuire și modificare neautorizată, parțială sau integrală a acestor rezultate este strict interzisă fără acordul prealabil scris al autorilor care au participat în mod direct la derularea activităților de cercetare științifică.

Director Proiect,
Marius-Mihai ZAHARIA

