



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE
CHIMICĂ



TEZĂ DE DOCTORAT
-REZUMAT-

Conducător științific

Prof.dr. Liana Maria Mureșan

Doctorand

Ana-Maria Săcară

Cluj-Napoca

2018



FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE
CHIMICĂ

Școala Doctorală de Chimie



Adsorbția și detecția electrochimică a unor poluanți din soluții apoase

Conducător științific

Prof.dr. Liana Maria Mureșan

Doctorand

Ana-Maria Săcară

Cluj-Napoca

2018

CUPRINS TEZĂ

INTRODUCERE	6
I. ASPECTE TEORETICE	8
1. Verdele Malachit (MG)	8
1.1. Structură și proprietăți	9
1.2. Metode de reținere și recuperare	10
1.3. Procesul chimic de colorare cu ajutorul MG	11
1.4. Sinteza colorantului	11
1.5. Utilizări	12
2. Adsorbenți pentru îndepărtarea MG din soluții apoase	12
2.1. Adsorbenți naturali	13
2.2. Adsorbenți sintetici	16
3. Investigarea prin metode matematice a adsorbției MG	16
3.1. Izoterme de adsorbție	17
3.2. Modele matematice	19
4. Detecția MG în soluții apoase	23
4.1. Metode ne-electrochimice (HPLC, spectrofotometrie UV-Vis, SERS etc.)	23
4.2. Spectroelectrochimia	27
4.3. Metode electrochimice	28
5. Poluarea apelor cu metale grele	40
5.1. Metode de detecție a ionilor de metale grele	41
5.2. Detecția ionilor de Cd ²⁺ din soluții apoase prin metode electrochimice	42
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE	
6. Adsorbția MG utilizând biomasa provenită din conuri de brad (<i>Abies nordmaniana</i>)	44
6.1. Caracterizarea materialului adsorbant	44
6.2. Condiții experimentale	45
6.3. Metode și aparatură	46
6.4. Studiul adsorbției MG	48
6.5. Concluzii parțiale	63
7. Adsorbția MG utilizând alte biomateriale	63
7.1. Biomasa obținută din ace de brad (<i>Abies nordmanniana</i>)	64

7.2. Biomasa obținută din tescovină	71
7.3. Mușchi tereștri vii	79
7.4. Concluzii parțiale	81
8. Senzor electrochimic pe bază de cărbune vitros modificat cu materiale pe bază de carbon (GC/carbon/Nafion)	82
8.1. Obținerea cărbunelui activ provenit din conuri de brad (<i>Abies nordmaniana</i>)	83
8.2. Prepararea electrozilor de cărbune vitros modificați cu materiale pe bază de carbon (nanotuburi de carbon, grafene și cărbune activ)	85
8.3. Caracterizarea electrozilor prin voltametrie de undă pătrată	85
8.4. Curbe de calibrare	87
8.5. Caracterizarea electrozilor prin amperometrie	89
8.6. Caracterizarea electrozilor prin spectroscopie de impedanță electrochimică	90
8.7. Repetabilitate și stabilitate	91
8.8. Concluzii	92
9. Senzor electrochimic pe bază de cărbune vitros modificat cu nanoparticule de CeO ₂ și Nafion (GC/CeO₂/Nafion)	92
9.1. Prepararea electrodului GC/CeO ₂ /Nafion	93
9.2. Caracterizarea electrodului	99
9.3. Stabilitate	105
9.4. Studiul interferențelor	105
9.5. Determinarea MG din probe reale prin metoda adaosului standard	105
9.6. Concluzii	106
10. Senzor electrochimic pe bază de cărbune vitros modificat cu nanoparticule de silice și Nafion (GC/silica/Nafion) pentru detecția MG	107
10.1. Materiale utilizate (silice, mediatori, silice funcționalizată)	108
10.2. Prepararea electrozilor	110
10.3. Caracterizare	110
10.4. Concluzii	117
11. Senzor electrochimic pe bază de cărbune vitros modificat cu PTZ (GC/PTZ) pentru detecția MG	
11.1. Prepararea acidului 1-mono carboxilic al 10H-fenotiazinei (PTZ)	119
11.2. Caracterizarea PTZ	119
11.3. Prepararea electrozilor modificați	120

11.4. Caracterizarea electrozilor	121
11.5. Caracterizarea spectroelectrochimică a MG	125
11.6. Concluzii	129
12. Senzor electrochimic pe bază de cărbune și nanoparticule de silice pentru detecția ionilor Cd ²⁺	
12.1. Senzor electrochimic pe bază de cărbune pastă și silice (CPE/silica)	129
12.2. Senzor electrochimic pe bază de cărbune vitros modificat cu nanoparticule de silice și Nafion (GC/silica/Nafion)	134
13. CONCLUZII	143
14. Bibliografie	146
15. Activitatea științifică	163

INTRODUCERE

Preocuparea pentru mediul înconjurător a devenit din ce în ce mai stringentă în ultimul deceniu datorită schimbărilor climatice și a disponibilității tot mai scăzute a apei potabile. Acestea sunt probleme de zi cu zi în unele părți ale lumii, care afectează populația locală în mod direct și imediat, dar efectele se resimt la nivel global, în timp.

Poluarea a ajuns aproape peste tot și efectele sale sunt tot mai vizibile. Poluarea apelor este o problemă majoră care a devenit din ce în ce mai evidentă odată cu progresul industrial și cu crearea de tot mai multe deșeuri care invadează mările și oceanele.

Apele industriale uzate pot conține de la substanțe colorante sau metale grele, până la diverși perturbatori endocrini (cum ar fi ftalații, compuși organoclorurați, de exemplu dicloro-difenil-tricloroetan (DDT) și metabolitul său dicloro-difenil-dicloretilenă (DDE), bifenilii policlorurați (PCB), bisfenolii (BPA) și dioxinele). Menținerea acestor substanțe în limite reprezintă o provocare la care nu se poate face față altfel decât prin reglementari legale adecvate. Din nefericire, însă, mulți poluanți periculoși nu au limite clare precizate în lege, astfel că emisia lor în mediu poate apărea, accidental sau voit, fără nici o consecință.

Ca exemplu negativ în acest sens, se poate considera colorantul Verde Malachit. Acest colorant industrial, considerat substanță periculoasă, nu este reglementat de Comisia Europeană, deși are proprietăți foarte asemănătoare cu cea a Cristalului Violet (care este limitat la 30 mg/kg sau 0,003% ca proporție de masă, conform secțiunii 43 din anexa XVII a REACH) și efecte toxice dovedite.

Obiectivele principale ale acestei lucrări sunt tocmai reținerea Verdelui Malachit (MG) și detecția lui din probe apoase sintetice, în vederea elaborării de noi metode de depoluare.

În prima parte este prezentată reținerea MG cu ajutorul unor materiale naturale, neconvenționale, prin adsorbție.

În vederea găsirii unor modalități noi, eficiente, dar și rentabile economic pentru înlăturarea coloranților din apele reziduale, s-a recurs la utilizarea unor adsorbenți cât mai accesibili și prietenoși cu mediul (ex: biomasa din conuri de brad, cărbune activ etc.). În lucrarea de față a fost abordată îndepărtarea MG prin adsorbție pe biomasă provenită din conuri de brad, ace de brad (*Abies nordmanniana*), tescovină și muschi terestri vii. Detecția a fost efectuată prin intermediul spectrofotometriei UV-Vis, dar datorită complexității matricii probelor reale, detecția MG în soluții apoase este de cele mai multe ori laborioasă,

dificilă sau chiar imposibilă cu ajutorul tehnicilor consacrate, astfel că s-a hotărât încercarea unei noi metode, mai selective, cu ajutorul metodelor electrochimice.

În cea de-a doua parte este elaborată detecția MG cu ajutorul unor noi electrozi modificați, propuși ca senzori sensibili și selectivi pentru colorant. În vederea elaborării lor, s-au utilizat diverse materiale, cum sunt nanoparticulele de ceriu, pulberi de silice, molecule organice sau materiale carbonice. Metodele electrochimice prezintă avantaje în ceea ce privește detecția unor analiți de interes datorită rapidității, simplității, costului redus, dar și a posibilității de miniaturizare promptă a aparaturii (comparativ cu alte metode analitice aplicabile).

I. ASPECTE TEORETICE

Poluarea apelor cu diverși compuși organici coloranți își are originea, cel mai adesea, în industria textilă. Această ramură a industriei ușoare este cea mai blamată de chimia verde deoarece nu respectă multe din principiile acesteia și nu este în acord nici cu ideologia dezvoltării durabile. Depoluarea efluenților industriali trebuie făcută până la atingerea unor concentrații ale poluanților care se încadrează în limitele impuse de legislația de mediu în vigoare, astfel încât să nu afecteze ecosistemele acvatice în care sunt deversați.

În vederea găsirii unor modalități noi, eficiente, dar și rentabile economic pentru înlăturarea coloranților din apele reziduale, s-a recurs la utilizarea unor adsorbenți cât mai accesibili și prietenoși cu mediul (ex: biomasă din conuri de brad, cărbune activ etc.)

Pe de altă parte, detecția coloranților prin metode convenționale implică aparatură sofisticată și costisitoare, dar și personal cu pregătire specializată. Același lucru se poate spune și în cazul metalelor grele, cum sunt ionii de Pb, Cd, Hg sau As. Metodele electrochimice oferă o alternativă rapidă, mult mai ieftină, mai ușor de folosit, dar și mai prietenoasă cu mediul. Utilizarea electrozilor modificate pe post de senzori electrochimici specializați permite atingerea unor limite de detecție comparabile cu metodele standard, dar necesită optimizare pentru fiecare analit în parte.

În lucrarea de față, a fost abordată îndepărtarea colorantului Verde Malachit prin adsorbție pe biomasă provenită din conuri de brad, ace de brad, tescovină și briofite vii, precum și detecția acestuia și a unor ioni de metale grele prin metode electrochimice, utilizând electrozi modificați.

1. Verdele Malachit

Verdele Malachit (MG) este un compus organic folosit ca agent colorant în industria ușoară și mai nou, ca produs antifungic de uz veterinar în acvaristică.

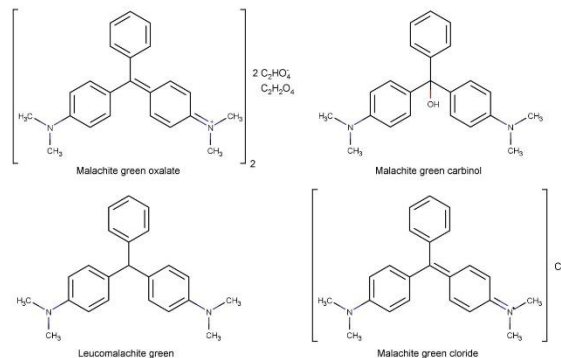


Fig. 1 Structurile chimice ale MG in diferite forme ¹

Proprietatea de a inhiba proliferarea diferitelor specii de ciuperci este cunoscută, dar este aprig disputată întrebuințarea acestui colorant în tratamente, datorită toxicității crescute față de pești.

În industrie, MG este utilizat pentru a da culoare textilelor, pielii și hârtiei.

1.1. Structură și proprietăți

MG face parte din clasa coloranților triarilmetanici. Diferitele forme nu afectează culoarea soluției cu excepția celei reduse, care este incoloră. Masa moleculară a colorantului în formă ionică este de 329,461 g/mol, cu formula $C_{23}H_{25}N_2$.

1.2. Utilizări

MG este folosit în primul rând ca agent colorant, astfel că mii de tone din acest compus se produc anual, pentru această aplicație ². Datorită culorii intense pe care o are, MG mai este utilizat și ca agent de colorare a unor culturi biologice ce urmează a fi analizate la microscop ³. MG a fost folosit ca agent antifungic și ectoparazitoid încă din 1936 ⁴. Acțiunea sa antifungică este dovedită pentru oomicetele din genul *Saprolegnia* și pentru alte tipuri de ciuperci care infestază ouăle peștilor de cultură. Forma incoloră (leuco) a MG este folosită în chimia criminalistică pentru a pune în evidență urmele de sânge ⁵. MG a fost folosit în mod frecvent în anii '50 pentru a demasca hoți. În momentul manipulării bunurilor marcate, aceștia pot observa o colorare intensă a pielii care durează câteva zile în lipsa spălării cu un solvent de tip alcool sau acetone ⁶. În ultimul rând, se poate spune că MG mai poate fi întrebuințat ca indicator de pH, datorită celor două tranziții electronice care îi modifică și culoarea ⁷.

MG la prima tranziție	
Sub pH 0.2	Peste pH 1.8
MG la a doua tranziție	
Sub pH 11.5	Peste pH 13.2 (incolor)

Fig. 2 Domeniile de culoare ale MG în funcție de pH ⁷

1.3. Sinteza colorantului

MG a fost obținut pentru prima dată în 1877 de către Fischer prin condensarea unei molecule de benzaldehidă cu două molecule de dimetilamină.

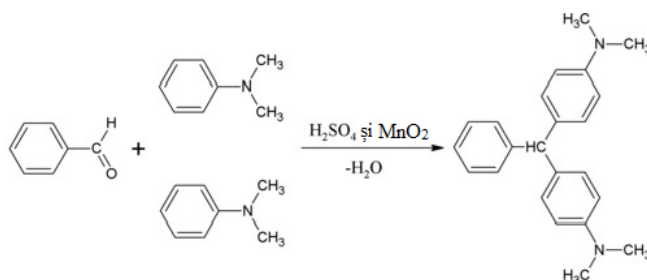


Fig. 3 Schema reacției chimice de obținere a MG

În prima fază a condensării rezultă forma bazică, de leuco malachit ⁸. În cea de-a doua etapă, compusul incolor este oxidat în prezența agenților de oxidare cu potențial electrochimic mare (PbO₂ sau MnO₂) la formă ionică, cea de MG, care este colorată ⁹.

2. Biosorbția

Biosorbția este un proces complex prin care matricea polizaharidică a unui material biologic sechestrează în structura ei ionii dintr-o soluție apoasă. Procesul poate să implice mai multe mecanisme: adsorbția fizică, chemisorbția, schimbul ionic, complexarea, coordinarea, chelatizarea sau micro-precipitarea. Datorită naturii polivalente prin care se realizează acest proces, înțelegerea lui deplină este greu de atins dar absolut necesară în vederea utilizării și a găsirii unor materiale inedite și mai eficiente decât cele cunoscute până acum ¹⁰.

2.1. Adsorbenți

Adsorbenții naturali sunt materiale de origine biologică, capabile să realizeze reținerea unor poluanți de interes din soluții apoase prin intermediul unor mecanisme bine studiate. O prioritate în acest sens o constituie deșeurile agricole datorită abundenței lor și accesibilității economice și logistice.

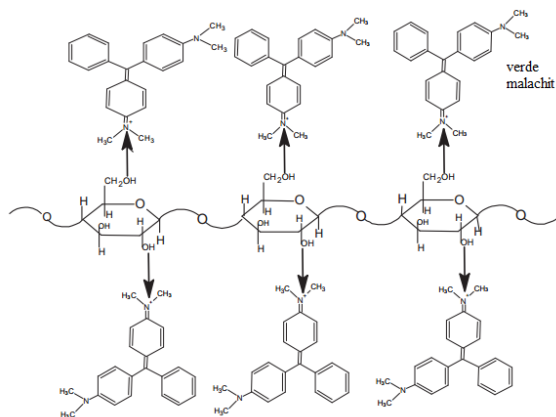


Fig. 2.1.1 Schema de legare a MG de celuloză

O altă categorie o reprezintă materialele care sunt compuse din matrici de chitină ¹¹ sau chitosan ¹². O ultimă categorie include zeoliții, diatomitele și argilele, dar și diferite mixturi ale acestora ¹³.

Adsorbenții sintetici includ adsorbenți organici polimerici, rășinile schimbătoare de ioni, zeoliții sintetici, silicagelul, cărbunele activ etc.

3. Investigarea prin metode matematice a adsorbției MG

3.1. Izoterme de adsorbție

În mod curent adsorbția este descrisă cu ajutorul izotermelor, mai exact a ecuațiilor care specifică matematic cantitatea de adsorbat sau de adsorbent reținută în funcție de presiune (pentru un gaz) sau de concentrație (pentru un lichid), la temperatură constantă. Cel mai adesea se folosesc formele liniarizate ale acestor ecuații pentru a facilita operațiile matematice aferente.

Izoterma Langmuir se bazează pe premisa unei adsorbții într-un singur strat molecular, care are loc pe un număr finit de situsuri cu aceeași energie de adsorbție, fără interacțiuni laterale între moleculele adsorbite pe centre învecinate ¹⁴.

Izoterma Freundlich consideră că adsorbția are loc pe suprafețe eterogene, iar centrele de adsorbție sunt diferite atât prin natura lor, cât și energetic. Acest model presupune că există o legătură directă între capacitatea de adsorbție și concentrația poluantului la echilibru.

Izoterma Temkin ia în considerare interacțiunile indirecte de tip adsorbat-adsorbat, presupunând că energia de adsorbție, exprimată ca energie termică, scade liniar cu gradul de acoperire ¹⁵.

Izoterma Dubinin-Radushkevich este în general aplicată pentru a caracteriza un proces de adsorbție cu o distribuție Gaussiană a energiei pe o suprafață eterogenă ^{16,17}.

3.2. Modele matematice

3.2.1. Modelul cinetic

Un singur model se va corela cel mai bine cu datele implicate, astfel că alegerea este clară, pe baza valorii lui R^2 . Prin intermediul acestor modele se poate identifica etapa determinantă de viteză a procesului. Este binecunoscut faptul că viteza reacției este direct proporțională cu concentrația adsorbatului, atunci când adsorbția este singurul proces ce are loc pe suprafața adsorbentului. În acest caz, avem o *cinetică de pseudo-ordin I* ^{18,19}. Modelul *cinetic de pseudo-ordin II* are la bază presupunerea că există o proporționalitate între capacitatea de sorbție și numărul de situsuri active ocupate de sorbent.

3.2.2. Modelul difuzional

Pentru caracterizarea unui proces de biosorbție este necesară înțelegerea mecanismului de difuzie în cele două etape caracteristice, externă și internă. Acest pas este deosebit de important deoarece difuzia este întotdeauna prezentă în mediu apos, iar pentru procesele de adsorbție poate fi adesea etapa determinantă de viteză, motiv pentru care acest aspect trebuie tratat din punct de vedere cinetic. În cazul difuziei, coeficientul care arată corelarea dintre proces și model este ordonată la origine și nu coeficientul

regresiei liniare, ca în alte cazuri. Cu ajutorul lui R^2 se poate totuși confirma dacă modelul este într-adevăr cel potrivit pentru procesul studiat.

3.2.3. Studiul termodinamic al adsorbției

Un studiu termodinamic de echilibru, bazat pe procese izoterme, s-a efectuat și în ultima parte a analizei rezultatelor studiului de adsorbție, cu ajutorul modelelor matematice. Parametrii termodinamici, între care entalpia liberă (ΔG°), entropia (ΔS°) și variația entalpiei (ΔH°), au fost determinați și analizați.

3.2.4. Modelarea ANFIS

Metodologia ANFIS pentru modelare a devenit un instrument puternic și eficient de decriptare a informațiilor ascunse din datele experimentale ^{21,22}. Modelele construite folosind abordarea ANFIS sunt destinate să găsească o corelație matematică pentru un set dat de perechi intrare-ieșire (*input-output*) de date experimentale (măsurători) care sunt legate de o relație cauză-efect ²³.

4. Detecția MG în soluții apoase

4.1. Metode ne-electrochimice (HPLC, MS, FIA, UV-Vis, SERS)

Verdele Malachit este un compus organic triarilmetanic, cu proprietăți specifice, care poate fi prezent atât în mediu apos cât și biologic (țesuturi), astfel că metodele uzuale de determinare fac parte din categoria celor utilizate pentru compuși organici cu proprietăți similare. Această categorie include HPLC, MS, FIA, UV-VIS, SERS, ca metode de sine stătătoare sau în tehnici cuplate, pentru determinare în diferite probe reale.

4.2. Spectroelectrochimia

Spectroelectrochimia este o metodă care îmbină electrochimia orientată pe obținerea unei reacții și spectroscopia cu spectru focalizat pe speciație, combinație care permite o analiză mai completă a proceselor de transfer de electroni și a reacțiilor redox în general. Această tehnică este o metodă convenabilă de a obține spectre și potențiale redox și pentru a observa reacțiile chimice ale unor specii electrogenerate ²⁴.

4.3. Metode electrochimice

4.3.1. Electrozi modificați

Senzorii electrochimici transformă interacțiunea dintre electrod și specia de determinat în semnal util fie în mod spontan, fie în urma unui stimul electric furnizat din exterior. Dezvoltarea senzorilor electrochimici continuă să fie o arie a electrochimiei aflată în creștere rapidă. Îmbunătățiri în stabilitatea, selectivitatea, și caracteristicile acestor senzori sunt foarte dezirabile pentru a răspunde noilor provocări generate de probe complexe cum sunt cele clinice și de mediu. Un domeniu care oferă un potențial

semnificativ pentru îmbunătățirea celor enumerate mai sus este reprezentat de electrozii modificați chimic (CME). Capacitatea de a controla și manipula proprietățile de suprafață ale acestora poate conduce la o varietate de posibilități atractive.

5. Poluarea apelor cu metale grele

Poluarea cu metale grele a devenit una dintre cele mai grave probleme de mediu de astăzi. Depoluarea efluenților de metalele grele este deosebit de importantă datorită persistenței lor în mediu. În ultimii ani, au fost intens studiate diferite metode de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate. Aceste tehnologii includ precipitarea, schimbul ionic, adsorbția, filtrarea prin membrane, coagularea și floclularea, flotația, dar și metodele electrochimice. Din literatura de specialitate rezultă că schimbul ionic, adsorbția și filtrarea prin membrane sunt cele mai frecvent studiate metode pentru tratarea apelor uzate încărcate cu metale grele ²⁵.

5.1. Metode de detecție a ionilor de metale grele

Metalele grele pot fi detectate cu ajutorul diverselor metode cum ar fi cele spectrometrice (AAS, MS), spectrofotometrice – colorimetria (prin complexare cu reactivi organici care își schimbă culoarea odată ce au legat metalul), dar și electrochimice.

Spectroscopia de absorbție atomică (AAS) este o tehnică analitică folosită la determinarea cantitativă a metalelor și metaloidelor prin conversia unei probe în vapori și măsurarea absorbanței la o lungime de undă specifică elementului de interes.

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

În prima parte a acestui capitol al lucrării sunt prezentate rezultatele care reprezintă contribuțiile originale ale doctorandei în ceea ce privește reținerea și detecția Verdelui Malachit (MG) din soluții apoase. Reținerea poluantului s-a realizat prin biosorbție, proces prezentat și explicat în partea de aspecte teoretice, pe biomasă provenită din conuri și ace de brad (*Abies nordmanniana*), tescovină, dar și pe două specii de mușchi tereștri vii.

Pe de altă parte, în contextul necesității verificării concentrației reziduale a MG în apele tratate prin biosorbție, detecția acestui colorant reprezintă o problemă de mare interes. Inițial, detecția MG a fost efectuată prin intermediul spectrofotometriei UV-Vis. Ca o alternativă la aceasta metodă, în teză s-au dezvoltat mai mulți senzori sensibili și selectivi pentru detecția MG, plecând de la un electrod de cărbune vitros modificat chimic prin utilizarea mai multor materiale cu proprietăți electrocatalitice.

Un al doilea obiectiv al cercetărilor l-a constituit dezvoltarea unor senzori electrochimici pe bază de cărbune vitros modificat cu nanoparticule de silice și Nafion pentru detecția selectivă a ionilor de

Cd(II). Au fost utilizate mai multe tipuri de silice mezoporoasă, caracterizate de suprafețe specifice mari și proprietăți adsorbitive bune pentru îmbunătățirea performanțelor senzorilor electrochimici.

Sunt prezentate, de asemenea, unele încercări de realizare a unor noi electrozi modificați pentru detecția MG și Cd(II) care nu au avut performanțele așteptate, dar care au dat prilejul unor investigații suplimentare ce au dus la înțelegerea mai aprofundată a proceselor implicate în detecția electrochimică a acestor specii chimice.

6. Adsorbția MG utilizând biomasa din conuri de brad (*Abies nordmanniana*)

În urma studiului de biosorbție putem spune că acest proces de depoluare este unul simplu, ieftin și viabil care poate fi folosit ca alternativă la metodele clasice de înlăturare a coloranților din apele uzate. Parametrii de lucru au o contribuție importantă în eficiența procesului global, astfel că s-au determinat valori optime pentru fiecare. Din rezultatele obținute s-au observat următoarele: capacitatea de adsorbție a biomasei este direct proporțională cu concentrația inițială a poluantului, variază invers proporțional cu dimensiunea particulelor și este legată în mod direct și de cantitatea de adsorbent folosită și de timpul de contact (până la instalarea echilibrului).

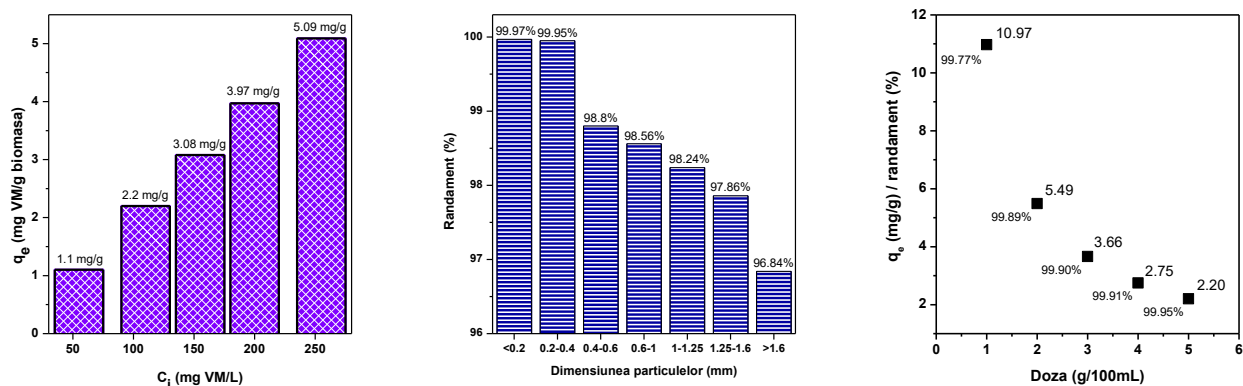


Fig. 4 Influența parametrilor de lucru

Toate aceste aspecte sunt bine cunoscute și explicate în literatură, respectându-se același comportament indiferent de material. În mod particular însă, în cazul biosorbției MG s-a determinat un mediu acid, de pH 3.3, ca fiind cel mai favorabil procesului de adsorbție și o temperatură a sistemului de 60°C.

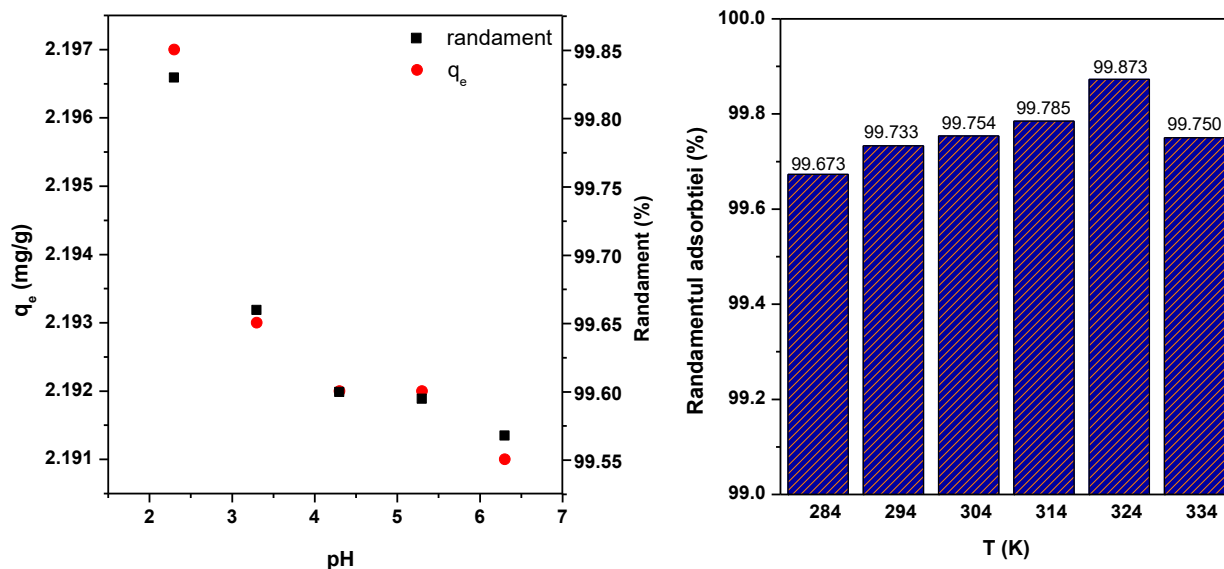


Fig. 5 Influența pH-ului soluției și a temperaturii

Procesul evoluează după o cinetică de ordin II, cu implicarea difuziei în mecanismul procesului, adsorbția desfășurându-se conform izotermei Freundlich. Aceste rezultate au fost confirmate și completate de predicțiile obținute prin metoda ANFIS.

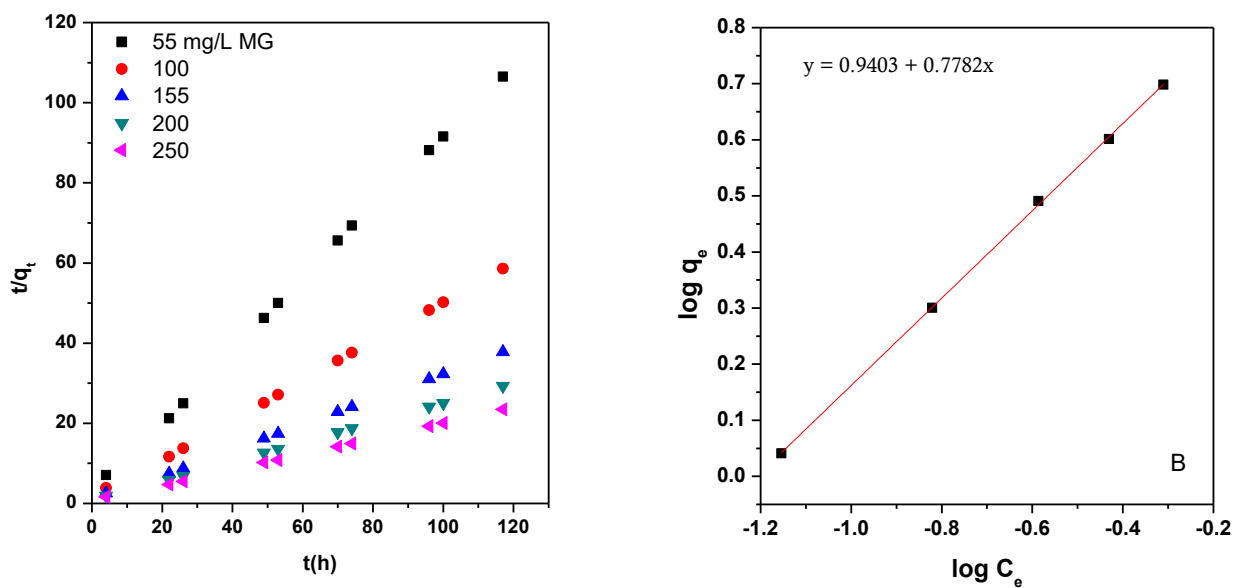


Fig. 6 Cinetica de pseudo-ordin II a adsorbției și liniarizarea izotermei Freundlich

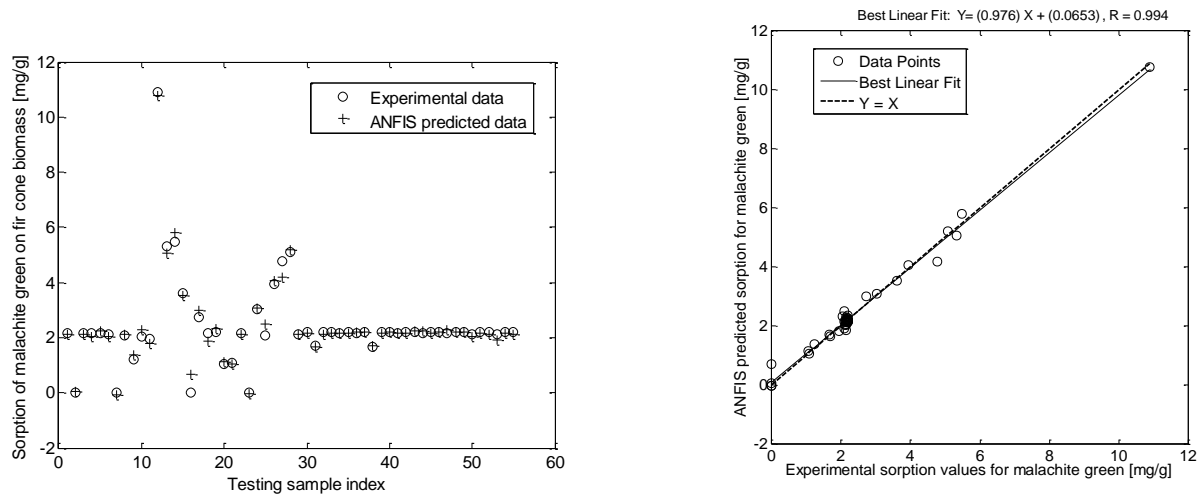


Fig. 7 Rezultatele predicției ANFIS pentru absorbție

7. Adsorbția MG utilizând alte biomateriale

Biomasa obținută din ace de brad a avut performanțe bune în ceea ce privește reținerea MG, dar cuticula naturală de ceară constituie un impediment clar care trebuie înlăturat. Imobilizarea în matrice de alginat a fost foarte favorabilă din perspectiva randamentului materialului.

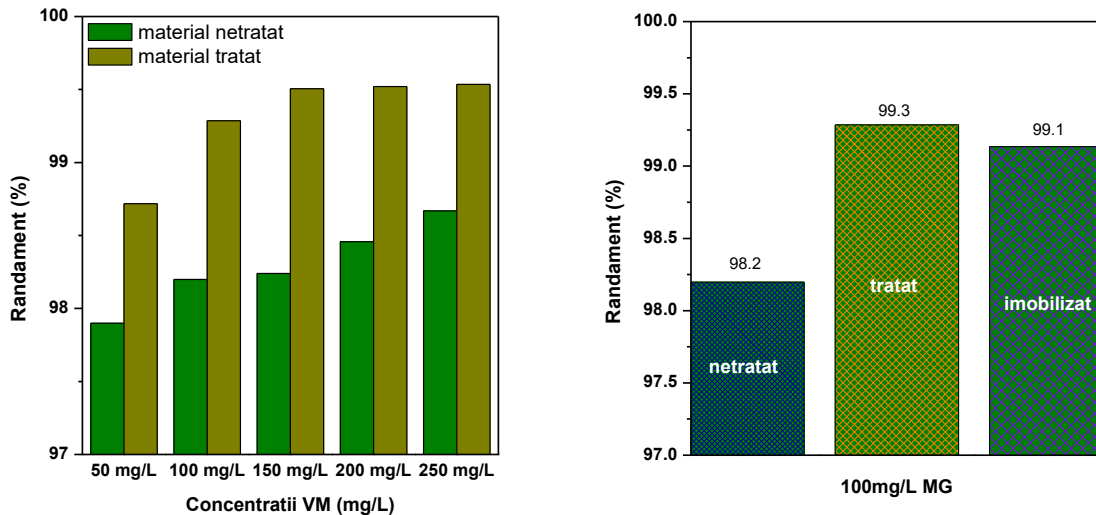


Fig. 8 Performanțele comparate ale diferitelor tipuri de biomase obținute din ace de brad

Tescovina prezintă și ea un bun potențial de depoluare, având în mod natural numeroase grupări funcționale care joacă un rol important în acest sens. Disponibilitatea logistică și economică a tescovinei constituie principalele avantaje ale sale privind utilizarea ca biosorbent.

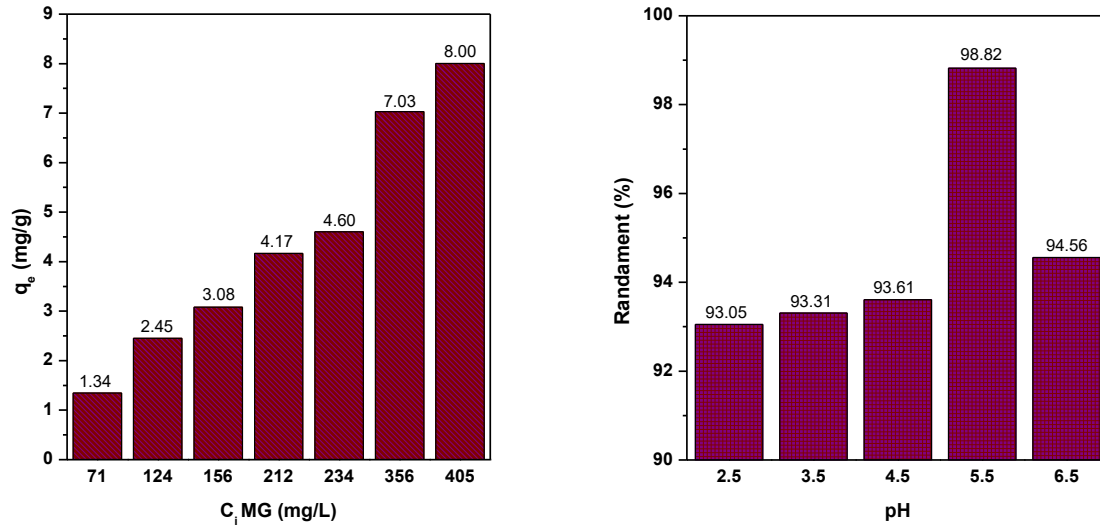


Fig. 9 Capacitatea de adsorbție și randamentul de adsorbție al tescovinei în funcție de concentrația inițială a poluantului, respectiv de pH-ul soluției

În termeni de randament, toate materialele au fost foarte eficiente, dar pentru a putea face o comparație între biomasele prezentate, se poate lua în considerare q_e (capacitatea de adsorbție) ca factor comun. Acest parametru este mult mai descriptiv decât randamentul în ceea ce privește particularitatea materialului, astfel că putem spune cu siguranță că, în condițiile date, biomasa obținută din conuri de brad a fost cel mai bun material încercat, având $q_e = 10.97$ mg/g, urmată de tescovină cu $q_e = 8.00$ mg/g și în final acele de brad cu $q_e = 4.92$ mg/g.

Briofitele vii au fost cel mai eficient biomaterial încercat pentru reținerea MG, dar studiul adsorbției trebuie aprofundat și optimizat atât din punct de vedere al parametrilor de lucru, cât și etic.

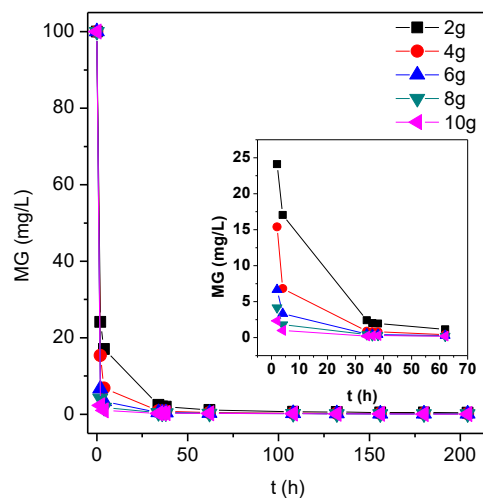


Fig. 10 *Pseudoscleropodium purum* (imagine) și rata de reținere a MG din soluție la $C_i = 100$ mg/L

8. Senzor electrochimic pe bază de cărbune vitros modificat cu materiale pe bază de carbon (GC/carbon/Nafion)

În încercarea de a elabora un electrod sensibil la MG prin utilizarea unor materiale simple și accesibile, în cadrul acestui studiu s-au preparat și caracterizat mai mulți electrozi modificați cu materiale pe bază de carbon. Curentul de peak al oxidării MG prin SWASV a fost proporțional cu concentrația colorantului, pe un interval larg, la toți electrozii testați.

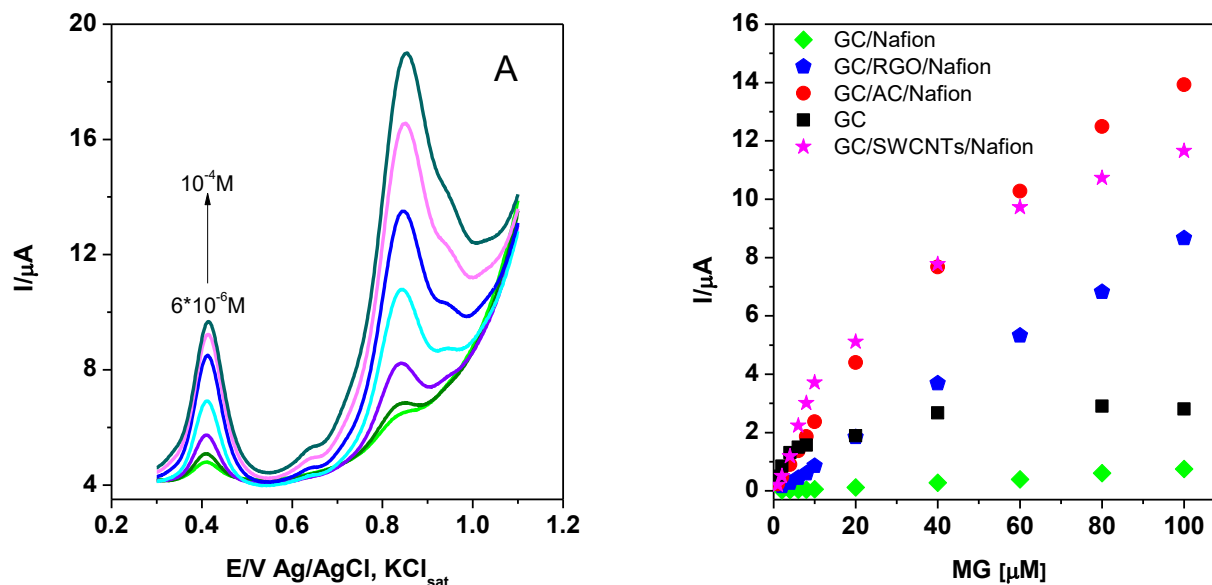


Fig. 11 Curbele de SWASV la GC/SWCNT/NAfion și curbele de calibrare înregistrate cu toți electrozii modificați, comparate cu GC și GC/Nafion

Toate materialele pe bază de carbon testate au demonstrat un efect benefic în procesul de detecție a MG, datorită suprafeței active mai mari și a conductivității îmbunătățite, care au condus la obținerea unui senzor mai sensibil, cu o limită de detecție mai scăzută decât cea a electrodului de cărbune vitros nemodificat.

Tabel 1. Parametrii electroanalitici

	GC/Nafion	GC/SWCNT/ Nafion	GC/RGO/Nafion	GC/AC/Nafion
Sensibilitate (A/M)	0.008±0.001	0.236±0.003	0.087±0.011	0.403±0.013
Domeniu liniar (μM)	2 – 100	1 – 10	1 – 90	1 – 10
DL (μM)	7.880	0.3308	3.9372	0.7763
R²/N	0.9945/10	0.9990/6	0.9986/10	0.9945/6

Nanotuburile de carbon (SWCNT) s-au dovedit a fi un material excelent pentru dezvoltarea de senzori sensibili, oferind cele mai bune rezultate în SWASV și amperometrie, cu limite de detecție scăzute. Noul material artizanal, pe bază de AC, nu a atins performanțele SWCNT, dar este comparabil cu RGO comercial, fiind în același timp mult mai ieftin și accesibil.

9. Senzor electrochimic pe bază de cărbune vitros modificat cu nanoparticule de CeO₂ și Nafion (GC/CeO₂/Nafion)

În cadrul acestui studiu, un nou senzor electrochimic pentru determinarea colorantului MG a fost realizat prin modificarea suprafeței unui electrod de GC utilizând o suspensie de nanoparticule (NP) de CeO₂ și soluție de Nafion. Electrocul GC/CeO₂/Nafion obținut a demonstrat o bună stabilitate, sensibilitate și selectivitate față de MG și o limită de detecție scăzută.

Tabel 2. Parametrii electroanalitici

Electrod	Metoda	Sensibilitate (A/M)	DL* (μM)	Dom linear	R ² /N
GC		0.29± 0.02	3.260	1 - 4	0.995/3
GC/Nafion	SWASV	0.0080±0.0002	7.880	2 - 100	0.9945/10
GC/CeO ₂ /Nafion		0.28 ±0.01	1.025	1- 10	0.9942/6

Efectul electrocatalitic exercitat de CeO₂ a fost atribuit în principal schimbării facile a stării de oxidare între Ce⁴⁺ și Ce³⁺, cât și prezenței golurilor de oxigen/defectelor din structura NP, alternând între CeO₂ și CeO_{2-x} în timpul reacțiilor redox.

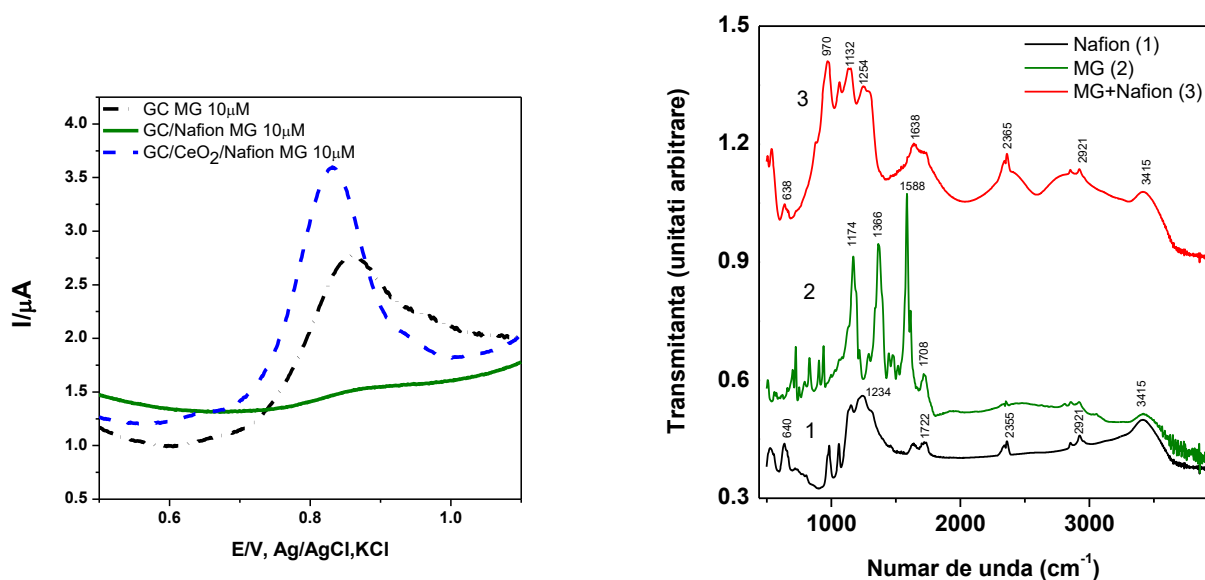


Fig. 12 Efectul electrocatalitic al NP de Ce asupra răspunsului electrochimic și spectrele FT-IR

O asociere ionică favorabilă a colorantului cationic cu gruparea sulfonat a ionomerului Nafion a fost pusă în evidență prin măsurători FT-IR, justificând alegerea Nafionului ca matrice de imobilizare a NP de CeO₂.

Table 3. Rezultatele detecției MG în proba reală prin spectroscopie UV-Vis și electrochimic

Nr. probe	Detectat (μM)		Interval de regăsire (%)
	Spectroscopie UV-Vis	Electrod GC/CeO ₂ /Nafion	
1	11.812 \pm 0.115	11.457 \pm 0.159	94.39 – 101.12
2	12.138 \pm 0.116	11.943 \pm 0.184	

Comparația cu metoda standard de detecție a rezultatelor obținute pentru probe reale prezintă performanțele comparabile ale noului electrod cu rezultatele de spectrofotometrie UV-Vis, fără limitarea analizei spectroscopice în termeni de interferențe provenite din diferite matrici naturale colorate care pot compromite astfel de determinări.

10. Senzor electrochimic pe bază de cărbune vitros modificat cu nanoparticule de silice și Nafion (GC/silica/Nafion) pentru detecția MG

Au fost utilizate trei pulberi diferite de silice mezoporoase pentru a prepara electrozi de cărbune vitros modificați, acoperiți cu un polimer capabil de schimb ionic - Nafion, pentru a fi utilizați în detecția electrochimică a MG.

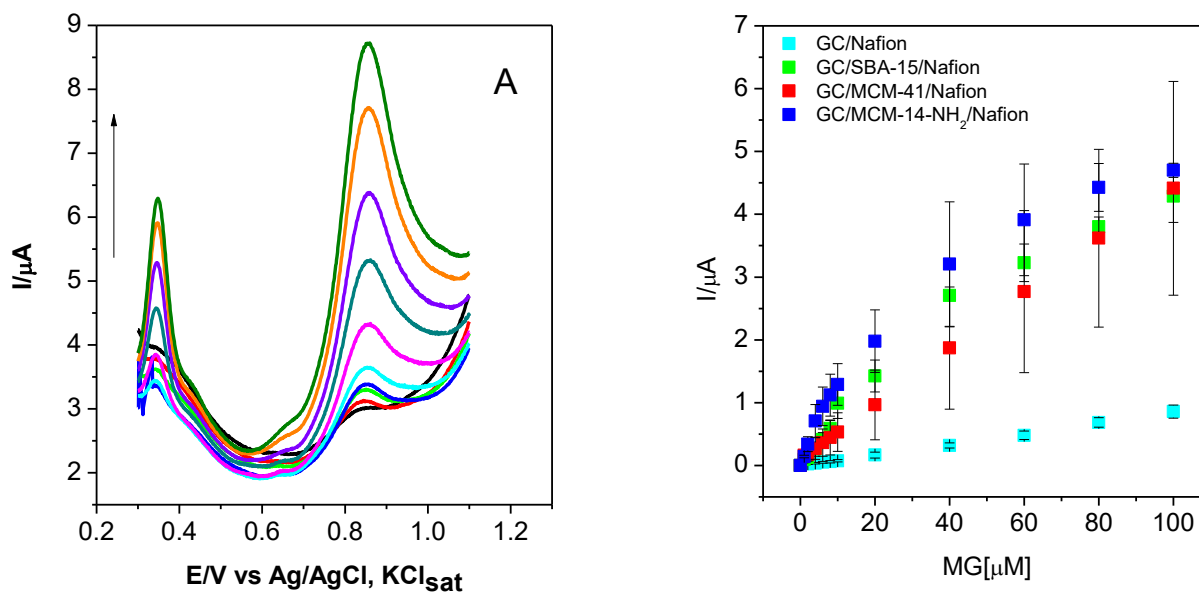


Fig. 13 Curbele SWASV la GC/MCM-41-NH₂/Nafion și curbele de calibrare ale tuturor electrozilor

Pregătirea senzorilor este simplă, rapidă și rentabilă. Proprietățile adsorbante ale pulberilor de silice și structura lor ordonată au fost exploatate într-o etapă de preconcentrare, iar speciile acumulate au fost detectate prin voltametrie de undă pătrată.

Prezența oricărui tip de silice la suprafața electrodului a îmbunătățit răspunsul electrochimic, comparativ cu electrodul GC nemodificat. Pe de altă parte, prezența MCM-41-NH₂ în matricea compozită de pe suprafața electrodului a condus la obținerea celor mai bune rezultate în detecția MG, comparativ cu ceilalți electrozi modificați. Electrocul GC/MCM-41-NH₂/Nafion a prezentat stabilitate, sensibilitate și selectivitate bune față de MG, având și o limită de detecție scăzută.

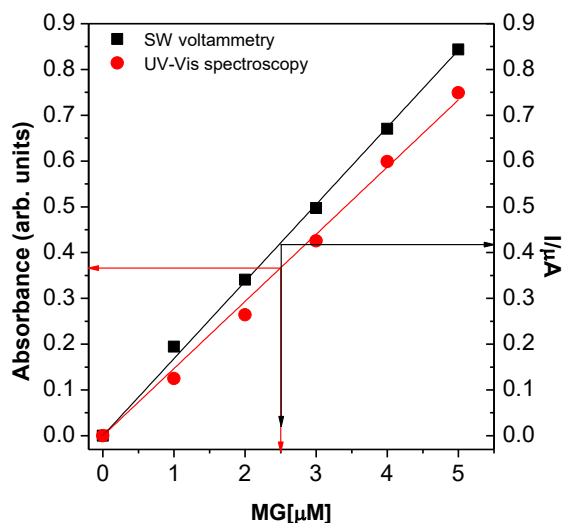


Fig. 14 Interpolarea curbei de calibrare cu valoare determinate a probei reale.

Analiza probelor reale prezintă performanțele comparabile ale noului electrod cu rezultatele de spectroscopie UV-Vis, fără a avea, însă, limitarea analizei spectroscopice în termeni de interferențe provenite de la o matrice naturală colorată care poate compromite astfel de determinări.

11. Senzor electrochimic pe bază de cărbune vitros modificat cu PTZ (GC/PTZ) pentru detecția MG

Încercarea de a dezvolta un sistem mediator pentru oxidarea mai ușoară a MG a reușit doar în privința posibilității de atașare a (acidului 1-mono-10H-fenotiazinei) PTZ de silicea funcționalizată MCM-41-NH₂, dar detecția utilizând acest senzor nu a dat rezultatele sperate. Potențialul de oxidare al PTZ a părut să fie redus datorită asocierilor intramoleculare prin legături de hidrogen. Prima etapă monoelectronică de oxidare ce a avut loc în jur de 0.25 V a generat radical cationul, această valoare fiind

Tabelul 3. Valorile de regăsire ale metodei electrochimice în detecția probei reale de MG

Detectat (μM)		Regăsire (%)
Spectroscopie UV-Vis	Electrod GC/CeO ₂ /Nafion	
10.00 ± 0.01	10.3 ± 0.1	103

ușor modificată de natura solventului. Nu există interacțiuni favorabile între MG și PTZ, prin urmare, sistemul electrochimic testat bazat pe GC/PTZ nu este adecvat pentru detecția MG.

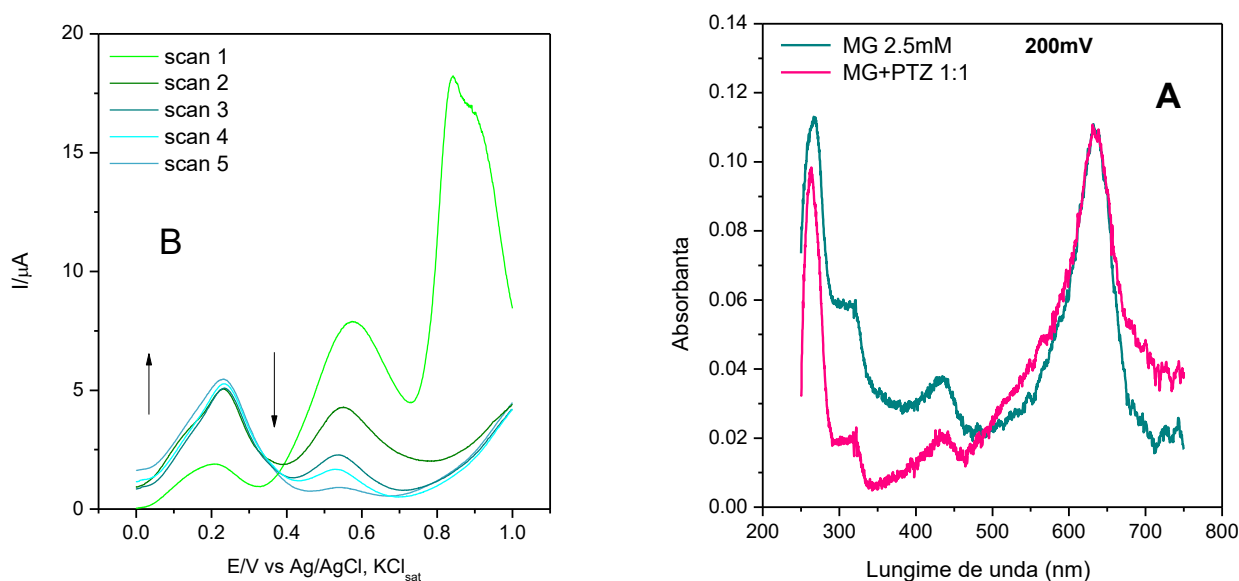


Fig. 15 Curbele SWASV consecutive ale GC/PTZ; spectrele SEC ale MG, MG+PTZ la 200 mV

Măsurătorile SEC au scos la iveală schimbări în spectrul de absorbție al PTZ în prezența MG, interacțiuni explicate anterior prin slăbirea legăturilor de hidrogen intramoleculare ale compusului datorită interacțiunilor sterice dintre PTZ și MG, confirmând astfel cele presupuse deja și întărind concluzia că sistemul bazat pe PTZ nu este adecvat pentru detecția MG atât în medii apoase, cât și în medii organice.

12. Senzor electrochimic pe bază de cărbune și NP de silice pentru detecția ionilor de Cd²⁺

În cadrul studiului au fost utilizate 4 pulberi diferite de OMS, pentru a prepara electrozi de GC modificați, acoperiți cu Nafion pentru a fi utilizați pentru detecția electrochimică a Cd²⁺ din probe de apă. Pulberile de silice au avut un efect pozitiv asupra detecției ionilor metalici datorită proprietăților lor de adsorbție bune. Suprafața specifică mare a OMS a fost, cu siguranță, un aspect semnificativ în performanța lor. În unele cazuri, cel mai important rol îl joacă grupările amino, care au un efect benefic, cel mai probabil datorită posibilității de complexare a ionilor de cadmiu.

Chiar dacă valorile limitelor de detecție determinate pentru noii electrozi modificați cu silice sunt puțin mai mari decât cele raportate în literatură, acestea sunt totuși mai mici decât cele prevăzute în legislația europeană și, prin urmare, electrozii GC/silice/Nafion ar putea fi utilizați cu succes pentru detecția Cd(II) din soluții apoase.

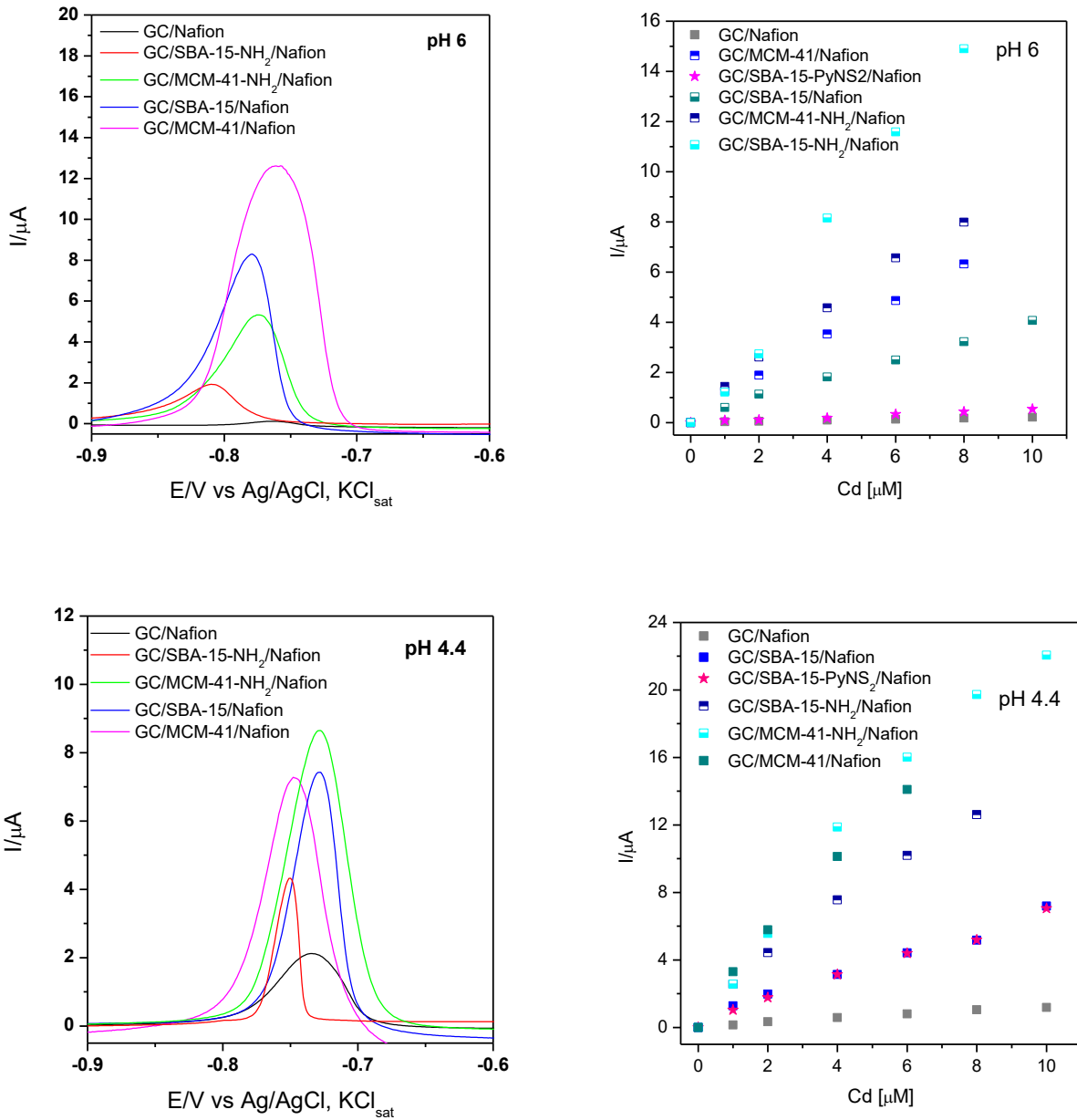


Fig. 16 Răspunsul electrozilor GC/silice/nafion la pH 4.4 și 6, curbe SWASV și curbele de calibrare

Tabelul 4. Parametrii electroanalitici

Electrod	Sensibilitate (A/M)		DL (μM)		Dom liniar		R ² /N	
	pH 6	pH 4.4	pH 6	pH 4.4	pH 6	pH 4.4	pH 6	pH 4.4
GC/Nafion	0.013 ± 0.001	0.165 ± 0.049	4.79	4.14	0 - 100	0 - 10	0.9987/12	0.9914/7
GC/SBA-15/Nafion	0.389 ± 0.013	0.564 ± 0.023	1.10	0.94	0 - 10	0 - 10	0.9942/7	0.9920/7
GC/SBA-15-NH ₂ /Nafion	1.483 ± 0.047	1.462 ± 0.052	0.66	0.73	0 - 8	0 - 8	0.9960/6	0.9950/6
GC/MCM-41/Nafion	0.633 ± 0.040	2.553 ± 0.098	1.32	0.51	0 - 6	0 - 8	0.9963/5	0.9942/6
GC/MCM-41-NH ₂ /Nafion	0.703 ± 0.030	2.716 ± 0.099	1.18	0.49	0 - 10	0 - 6	0.9909/7	0.9901/5

CONCLUZII GENERALE

În cele din urmă, concluziile tuturor studiilor prezentate pe parcursul lucrării sunt prezentate și, pe baza acestora, sunt formulate concluziile generale ce vor conchide lucrarea.

- În urma studiului de biosorbție a MG pe conuri de brad, putem spune că acest proces de depoluare este unul simplu, ieftin și viabil, cu potențial de a fi folosit ca alternativă la metodele clasice de înlăturare a coloranților din apele uzate. Parametrii de lucru investigați au o contribuție în eficiența procesului global, delimitându-se valori optime pentru fiecare. Rezultatele au fost confirmate și completate de predicțiile obținute prin metoda ANFIS. În concluzie, se poate spune că înlăturarea MG din ape reziduale este un procedeu viabil, cel puțin la nivel de cercetare, care are avantaje evidente față de procedeele clasice în termeni de costuri și impact asupra mediului, iar conurile de brad constituie un material adecvat în acest sens.

- Ca o concluzie generală asupra adsorbției cu ajutorul materialelor naturale, putem spune că acestea prezintă un mare potențial din prisma eficienței, dar nu sunt o soluție viabilă la nivel industrial sub forma de pulbere, astfel că imobilizarea lor într-un material compozit ar putea fi o soluție de succes în acest sens.

- Briofitele vii au fost de departe cel mai eficient biomaterial încercat pentru reținerea MG, dar studiul adsorbției trebuie aprofundat și optimizat atât din punct de vedere al parametrilor de lucru, cât și etic.

- Detecția spectrofotometrică a concentrației reziduale a MG din soluție poate suferi semnificativ de pe urma interferențelor ce apar ca urmare a extracției spontane a pigmenților naturali conținuți în materialele adsorbente, astfel că trebuie luat în considerare acest aspect pentru determinări.

- Una din posibilele soluții la această problemă o constituie schimbarea metodei de analiză, iar detecția electrochimică a speciilor redox active este un prim candidat datorită eficienței și costurilor reduse. Pentru realizarea electrozilor modificați chimic se pot utiliza o multitudine de materiale, cu variate caracteristici și performanțe.

- Toate materialele carbonice testate au demonstrat un efect favorabil asupra electrodului de GC, datorită suprafeței active mai mari și a conductivității îmbunătățite, ce au condus la obținerea unui senzor mai sensibil, cu o limită de detecție mai scăzută. Nanotuburile de carbon (SWCNT) s-au dovedit a fi un material excelent pentru dezvoltare de senzori sensibili, oferind cele mai bune rezultate în SWASV și amperometrie, cu limite de detecție scăzute. Noul material artizanal, pe bază de AC, nu a atins performanțele SWCNT, dar este comparabil cu RGO comercial, fiind în același timp mult mai ieftin și accesibil.

- Electrocul GC/CeO₂/Nafion obținut a demonstrat o bună stabilitate, sensibilitate și selectivitate față de MG și o limită de detecție scăzută. Efectul electrocatalitic exercitat de nanoparticulele de CeO₂ a contribuit, cu siguranță, la performanțele electrodului, împreună cu asocierea ionică favorabilă a MG cu gruparea sulfonat a ionomerului Nafion.

- Au mai fost utilizate pulberi diferite de silice mezoporoase ordonate (OMS) pentru a prepara electrozi în vederea detecției MG. Pregătirea senzorilor este simplă, rapidă și rentabilă. Proprietățile adsorbante ale silicei și structura ordonată au îmbunătățit răspunsul electrochimic, comparativ cu electrocul GC nemodificat. În mod particular, electrocul GC/MCM-41-NH₂/Nafion a prezentat stabilitate, sensibilitate și selectivitate bune față de MG, având și o limită de detecție scăzută.

- Încercarea de a dezvolta un sistem mediator pentru oxidarea mai ușoară a MG nu a dat rezultatele sperate. Potențialul de oxidare al acidului 10H-fenotiazin-carboxilic a părut să fie redus datorită asocierilor intramoleculare prin legături de hidrogen. Nu există interacțiuni favorabile între MG și acidul 10H-fenotiazin-carboxilic și, prin urmare, sistemul electrochimic testat bazat pe GC/PTZ nu este adecvat pentru detecția MG. Măsurătorile SEC au scos la iveală schimbări în spectrul de absorbție al PTZ în prezența MG, interacțiuni explicate anterior, confirmând astfel cele presupuse deja și întărind concluzia ca sistemul bazat pe PTZ nu este adecvat pentru detecția MG.

- În cele din urmă, OMS au fost utilizate pentru a prepara electrozi de GC modificați pentru detecția Cd(II) din probe de apă. De data aceasta, toate pulberile de silice au avut un efect pozitiv asupra detecției ionilor metalici datorită proprietăților de adsorbție. Suprafața specifică mare a OMS a fost, cu siguranță, un aspect semnificativ în performanța lor. În unele cazuri, cel mai important rol îl joacă grupurile amino, care au un efect benefic, cel mai probabil datorită posibilității de complexare a ionilor de cadmiu.

Ca privire de ansamblu asupra întregii lucrări, se poate spune că depoluarea cu ajutorul materialelor naturale este posibilă și chiar capabilă de performanțe impresionante, fiind o potențială alternativă la metode consacrate, cu condiția de a fi îndeplinite condițiile optime.

Detecția electrochimică a MG a dat rezultate promițătoare cu toate materialele încercate, în ceea ce privește limita de detecție. Dintre toți electrozii elaborați, s-a remarcat GC/CeO₂/Nafion prin performanțe, datorită caracterului special al materialului de electrod.

Bibliografie:

1. Culp, S. J. & Beland, F. A. Malachite Green: A Toxicological Review. *J. Am. Coll. Toxicol.* **15**, 219–238 (1996).
2. Kurnick, N. B. Methyl Green-Pyronin I. Basis of selective staining of nucleic acids. *J. Gen. Physiol.* **3**, 243–265 (1949).
3. Foster, F. J. & Woodbury, L. The use of malachite green as a fish fungicide and antiseptic. *Progress. Fish-Cult.* **18**, 7–9 (1936).
4. Srivastava, S., Sinha, R. & Roy, D. Toxicological effects of malachite green. *Aquat. Toxicol.* **66**, 319–29 (2004).
5. Shutler, G. G. & Tompkins, D. C. Bloodstain characterization in the EAP, Hp, Hb, AK and GLO I typing systems using minigels and the Phastsystem™. *Forensic Sci. International* **39**, 97–104 (1988).
6. Clogger, T. J. The Use of Aniline Dyes and Anthracene in the Detection of Petty Theft. *Police J.* **27**, 51–56 (1954).
7. Ross, E. *et al.* Indicator reagents. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2002).
8. Răducan, A., Olteanu, A., Puiu, M. & Oancea, D. Influence of surfactants on the fading of malachite green. *Cent. Eur. J. Chem.* **6**, 1624–44 (2008).
9. Ayyangar, N. R. & Tilak, B. D. Chapter III – Basic Dyes. *Chemistry of Synthetic Dyes* (1971).
10. Qaiser, S. Mechanism of Heavy Metal Removal by Agro Fibers - Chapter 7. Mechanism of Biosorption. (Universitatea de Inginerie și Tehnologie, 2009).
11. Tang, H., Zhou, W. & Zhang, L. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. *J. Hazard. Mater.* **209–210**, 218–225 (2012).
12. Bekçi, Z., Özveri, C., Seki, Y. & Yurdakoç, K. Sorption of malachite green on chitosan bead. *J. Hazard. Mater.* **154**, 254–261 (2008).
13. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* **97**, 1061–1085 (2006).
14. Ghoul, M., Bacquet, M. & Morcellet, M. Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI – silica gels. *Water Res.* **37**, 729–734 (2003).
15. Sabnis, R. W. *Handbook of Acid-Base Indicators*. (CRC Press, 2007).
16. Dubinin, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chem. Rev.* **60**, 235–266 (1960).
17. Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M. & Dada, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *J. Appl. Chem.* **3**, 38–45 (2012).
18. Bhagavathi, T., Vijayaraghavan, J., Sardhar, S. & Sekaran, V. Investigation on removal of malachite green using EM based compost as adsorbent. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **118**, 177–182 (2015).
19. Hema, M. & Arivoli, S. Adsorption kinetics and thermodynamics of malachite green dye unto acid activated low cost carbon. *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* **12**, 43–46 (2008).

20. Nguyen, H. T., Prasad, N. R., Walker, C. L. & Walker, E. A. *A First Course in Fuzzy and Neural Control*. (Chapman & Hall/CRC, 2003).
21. Jang, J. S. R. ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference systems. *IEEE Trans. Syst. Man Cybern.* **23**, 665–685 (1993).
22. Mitra, S. & Hayashi, Y. Neuro-fuzzy rule generation: survey in soft computing framework. *IEEE Trans. Neural Netw.* **11**, 748–768 (2000).
23. Heineman, W. R. Spectroelectrochemistry: The combination of optical and electrochemical techniques. *J. Chem. Educ.* **60**, 305 (1983).
24. Fenglian, F. & Qi, W. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* **92**, 407–418 (2011).

Activitatea științifică

Lucrări publicate:

1. Săcară, A.-M., Indolean, C., Mureșan, L.M. (2016). Adsorption, equilibrium and kinetic study of malachite green removal from aqueous solutions using fir (*Abies nordmanniana*) cones biomass, *Studia UBB Chem.*, LXI(3), 183-194.
2. Săcară, A.-M., Cristea, Mureșan, L.M. (2017) Electrochemical detection of Malachite Green using glassy carbon electrodes modified with CeO₂ nanoparticles and Nafion, *J. Electroanal. Chem.*, 792 (2017), 23-30.
3. Săcară, A.-M., Nairi V., Salis A., Turdean G.L., Mureșan, L.M. (2017) Silica-modified Electrodes for Electrochemical Detection of Malachite Green, *Electroanalysis*, 29(11), 2602-2609.
4. Săcară, A.-M., Mureșan, L.M. (2017) Electrochemical Sensors for Malachite Green Based on Carbonaceous Nanomaterials, *Studia UBB Chem.*, LXII(3), 145-156.
5. Săcară, A.-M., Cristea C., Lovasz T., Porumb D., Molnar E., Mureșan, L.M. (2017) Electrochemical oxidation of 10H-phenothiazine-1-carboxylic acid, *Studia UBB Chem.*, LXII(4), 121-128.
6. Săcară, A.-M., Indolean C., Cristea V.M., Mureșan, L.M. (2017) Modeling biosorption for removal of malachite green with *Abies nordmanniana* cones using adaptive neurofuzzy interference system methodology, *Chem. Eng. Commun.*, - trimis spre publicare.
7. Săcară, A.-M., Pitzalis F., Salis A., Turdean G.L., Mureșan, L.M. (2018) Glassy carbon electrodes modified with ordered mesoporous silica for cadmium ions electrochemical detection, *Microporous & Mesoporous Materials*, – trimis spre publicare

Participări la conferințe

- International U.A.B. – B.EN.A. Conference on Environmental Engineering and Sustainable Development, Alba Iulia, Romania, 28-30 May 2015, poster – “Removal of triarylmethane dye Malachite Green from aqueous solutions using fir (*Abies alba*) needles biomass. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies”.
- Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference, Paris, France, 5-7 November 2015, poster – “Electrochemical detection of Malachite Green using carbonaceous nanomaterials”.

- Conferința Studenților din cadrul Programului POSDRU, Băile Felix, 19-21 Decembrie 2015, prezentare – “Eliminarea Verdelui Malachit din soluții apoase sintetice utilizând biomasă obținută din tescovină”.
- Electrochemistry in Nanoscience International Conference, Lille, France, 23-25 May 2016, poster – “Modified glassy carbon electrodes for electrochemical detection of Malachite Green using activated carbon from fir (*Abies alba*) cones”.
- International U.A.B. – B.EN.A. Conference on Environmental Engineering and Sustainable Development, Alba Iulia, Romania, 25-27 May, 2017, poster – “Silica modified electrodes for Malachite Green detection in polluted water”.
- 6th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Balatonkenese, Hungary, 11-15 June, 2017, prezentare – “Glassy carbon electrode modified with nano-CeO₂ and Nafion for Malachite Green detection in aqueous solutions”.
- A XXXV-a Conferința Natională de Chimie, Caciulata, 2-5 octombrie 2018, poster – “Detection of cadmium ions at glassy carbon electrodes modified with ordered mesoporous silica”.