

**Universitatea POLITEHNICA din Bucuresti
Facultatea de Chimie Aplicata si Stiinta Materialelor**

Prof. dr. ing. Alina Catrinel ION

Rezumatul tezei de abilitare

Nanomateriale pe baza de carbon. Aplicatii de mediu

Bucuresti 2012

Conținutul tezei

Secțiunea 1 Realizări științifice

Proprietăți ale nanomaterialelor pe baza de carbon.....	5
Detectia și analiza de nanomaterialelor pe baza de carbon	7
Aplicații de mediu ale nanotehnologiilor	27
Sorbția pe nanostructuri pe baza de carbon sintetice și naturale. Generalități	27
Nanomateriale naturale și sintetice. Aplicații ca sorbenti de mediu	31
Nanomaterialelor sintetice pe bază de carbon ca sorbenti pentru contaminanți din mediu	32
Adsorbția fenolului din soluții apoase pe nanoplatelete de grafit exfoliat.....	39
Adsorbția plumbului din soluții apoase pe nanoplatelete de grafit exfoliat.....	59
Nanoparticule de origine naturala din mediul înconjurător.....	70
Investigarea sorbției unor contaminanți organici pe diferite soluri românești.....	79
Observații asupra unor compuși organici polari prezenți în aerosolii din zone rurale	101
Concluzii generale	111

Secțiunea 2 Direcții viitoare de cercetare

Direcții viitoare de cercetare	112
Principale provocări viitoare	115
Riscuri, reglementări și sustenabilitate.....	117

Secțiunea 3 Bibliografie selectivă..... 119

Secțiunea 1 Realizări științifice

În această teză sunt prezentate unele aplicații de mediu ale nanomaterialelor pe baza de carbon, naturale și sintetice ca sorbenti pentru contaminanți organici și anorganici. Aceste materiale reunesă proprietățile legăturilor chimice carbon – carbon cu hibridizare sp^2 cu caracteristicile fizico- chimice modificate la scara nanometrică. Cele mai frecvent utilizate proprietăți în aplicațiile de mediu sunt legate de mărimea, forma și suprafața nanostructurilor, de interacțiile moleculare cât și de proprietățile electronice, optice și termice.¹ Această lucrare abordează aplicațiile nanomaterialelor sintetice pe bază de carbon ca sorbenti pentru contaminanți^{2,3}, din mediul înconjurător și aplicații posibile ale nanomaterialelor naturale pe bază de carbon în aceleași scopuri.

Nanoparticulele (NPs) în mediul înconjurător se clasifică în nanoparticule naturale și sintetice, care pot fi împartite fiecare la rândul lor în nanoparticule care conțin carbon și nanoparticule anorganice. Atât nanoparticulele pe bază de carbon, cât și cele anorganice se clasifică în biogenice, geogenice, atmosferice și pirogenice, cele mai multe aparând în natură în urma unor procese de combustie. Nanoparticulele naturale sunt prezente în aer, apă și în sisteme geologice. Nanoparticulele sunt de asemenea prezente sub formă de aerosoli și reprezintă precursori pentru formarea de particule mai mari, care pot influența modificările climatice prin transportul de poluanți la nivel global. Nanoparticulele atmosferice primare sunt în principal reprezentate de particulele de praf și de sare de mare.

Aplicațiile de mediu ale nanomaterialelor sintetice pe bază de carbon sunt atât proactive (privind prevenirea degradării mediului înconjurător, îmbunătățirea sănătății publice, optimizarea eficienței energetice) și retroactive (de remediere, re folosire a apelor uzate, transformarea poluanților în substanțe netoxice).⁴ Proprietățile unice de hibridizare ale carbonului și sensibilitatea structurilor de carbon la modificări ale condițiilor de sinteză permit manipulări adaptate⁵ la un nivel neatins de nanostructurile anorganice.

În **prima parte** a acestei teze² se prezintă date publicate pentru prima dată în literatura privind nanoplateletele de grafit exfoliat (xGnP) ca sorbenti pentru îndepărtarea fenolului cât și date preliminare de evaluare a capacității unor materiale organice naturale (NOM), de a dispersa nanostructurile pe bază de carbon.

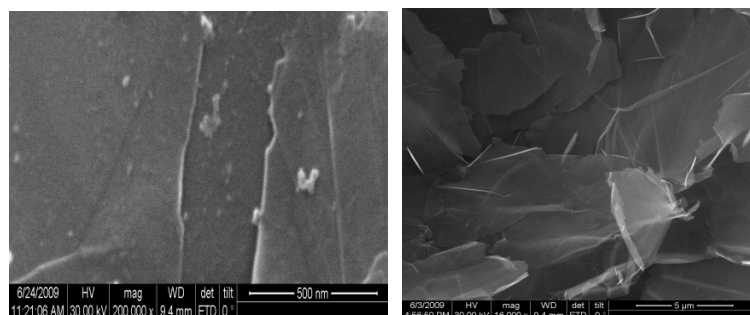


Figura 1 Microscopii SEM ale suprafeței xGnP: a- xGnP oxidate; b – xGnP neoxidate²

În urma studiilor efectuate s-a constatat că adsorbția fenolului crește cu creșterea cantității de sorbent, a timpului de contact și a concentrației fenolului pe xGnP – neoxidate.

Tabelul 5 Parametrii izotermelor Langmuir și Freundlich²

Constantele Langmuir			Constantele Freundlich		
	neoxidate	oxidate		oxidate	oxidate
q_m (mg/g)	526.31	250	K_F (mg/g)(mg/L) ⁿ	20.37	14.79
K_a (L/mg)	0.0094	0.0189	1/n	0.6223	0.5257
Coeficientul de corelare r^2	0.9851	0.9082	r^2	0.9749	0.8785

Concentrația optimă de sorbent a fost găsită a fi de 400 mg L⁻¹, când se îndepărtează 72.25% din fenolul prezent în probe. Datele de adsorbție obținute au fost cel mai bine reprezentate de modelul Langmuir, capacitatea maximă de adsorbție depășind valorile obținute pentru adsorbția fenolului pe alți sorbenți. În studiul nostru valoarea capacității de adsorbție la echilibru (q_e) pentru adsorbția fenolului pe xGnP – neoxidate a fost de 213.85 mg / g, după 30 de ore timp de contact, această valoare indicând posibile viitoare utilizări ale xGnP atât ca sorbenți pentru îndepărtarea poluanților de mediu cât și în tratarea apelor uzate. Ținând cont de cantitățile reduse de xGnP necesare în aceste procese cât și de posibilitatea de a controla suprafața acestora prin introducerea de grupări funcționalizate care îmbunătățesc selectivitatea acestor sorbenți față de diverși contaminanți, potențialul acestor nanostructuri ca sorbenți este remarcabil.

În a doua parte a studiului nostru³, xGnP au fost oxidate cu KMnO_4 și HNO_3 și caracterizate prin intermediul titrarilor Boehm și a valorii pH-ului de la punctul de sarcina zero pH_{PZC} . Au fost studiate izotermele de sorbție ale xGnP neoxidate și ale celor trei tipuri de xGnP oxidate. Au fost de asemenea evaluate efectele influenței pH-ului și ale concentrației de xGnP asupra sorbtiei Pb(II) . Efectul condițiilor de lucru în soluție cum ar fi efectul concentrației de ioni metalici asupra sorbtiei a fost de asemenea investigat.

Experimente de adsorbție (tip batch) au fost efectuate în fiole de sticlă de 50 mL la temperatura camerei și filtratele obținute au fost analizate electrochimic cu ajutorul electrozilor ion-selectivi, cantitatea de plumb adsorbită pe xGnP fiind determinată ca diferența dintre concentrația inițială a Pb(II) în soluție și concentrația de Pb(II) la echilibru. Speciile metalice au fost analizate prin metode electrochimice puse la punct anterior în grupul nostru.^{6, 7, 8}

S-a observat că adsorbția Pb(II) pe xGnP depinde de diferiți factori ca: tipul și numărul de grupări funcționale pe suprafață, de suprafață specifică și de compoziția soluției, cel mai important factor fiind reprezentat de grupările funcționale de pe suprafața nanostructurilor. Este deja cunoscut faptul că oxidarea prin tratare cu acid azotic concentrat poate conduce la modificarea capacității de schimb ionic, diferitele grupuri funcționale cu caracter acid de pe suprafață disociind la diferite valori ale pH-ului. Caracteristicile adsorbției Pb(II) pe nanoplateletele de grafit sunt influențate de mai mulți factori ca: valoarea pH-ului, concentrația sorbentului și concentrația sorbatului. În lucrarea noastră se prezintă rezultatele preliminare ale adsorbției Pb(II) pe xGnP oxidate, rezultatele obținute confirmând posibile aplicații ale acestor nanostructuri ca sorbenti pentru metale grele cu aplicații în îndepărtarea contaminanților de acest tip din diverse matrici de mediu.

Cele două modele ale izotermelor de sorbție a Pb(II) (Freundlich și Langmuir) au fost comparate în tabelul 7. Ambele modele sunt aplicabile, coeficienții de corelație având valori foarte apropiate, ambele mai mari de 0.9990. S-a observat de asemenea că ambele modele de izoterme (Freundlich și Langmuir) prezintă o bună potrivire a datelor și pe carbune activ dar inferioară celei pe xGnP, modelul Langmuir confirmându-se mai bine în sisteme unicomponent în timp ce modelul Freundlich se confirmă în sisteme multicomponent.

Tabelul 7 Parametrii de adsorbție pentru izotermele Freundlich și Langmuir în adsorbția Pb(II) pe xGnP oxidate³

Constante Langmuir		Constante Freundlich	
q_m (mg/g)	333.3	K_F	13.592
K_a (L/mg)	0.003	n	1.142
r^2	0.9994	r^2	0.9996

Se observă din valorile prezentate în tabelul 7, că ambele modele de sorbție (atât Langmuir și Freundlich) sunt în acord cu datele experimentale, valorile coeficienților de corelație fiind 0.9996 și respectiv 0.9994. q_m și K_F au prezentat cele mai mari valori la o valoare a pH-ului de 6.

Rezultatele privind influența pH-ului și influența concentrației de sorbent xGnP în adsorbția Pb (II) indică o creștere a capacității de sorbție pentru Pb (II) a xGnP oxidate cu HNO_3 concentrat față de xGnP – neoxidate și acelea oxidate cu KMnO_4 , primele fiind utilizate în experimentele ulterioare de sorbție.

A treia parte a tezei a avut scopul de a evalua efectul tratamentului de ardere a solurilor asupra proprietăților toxicologice și a proprietăților de sorbție pentru diferite hidrocarburi aromatice policiclice (PAH-uri), în acest scop alegându-se pentru modelarea proceselor de sorbție naftalina care prezintă o comportare similară PAH-urilor în procesele de sorbție. Pentru determinarea contaminanților organici în aceste studii au fost folosite metode electrochimice și senzorii studiați anterior în grupul nostru.^{9, 10} Solurile arse și nearse au fost separate în mai multe fracțiuni, pe baze dimensionale, folosind membrane cu dimensiuni diferite ale porilor, experimentele de tip baie (batch) fiind realizate pentru a testa influența parametrilor operaționali (concentrația inițială a contaminanților - model naftalina, concentrația inițială a solului, influența pH-ului, influența structurii și a compoziției solului, caracterizarea solului).⁴ Solurile au fost investigate, de asemenea, în ceea ce privește toxicitatea (a) ca extracte ale probelor respective în sistemele de testare la scară mică din punct de vedere al citotoxicității acute, a toxicității embrionare și a nivelului activității dioxinei pentru a evalua influența cenușilor rezultate în urma arderii asupra sorbiei contaminanților din mediul înconjurător și (b) în probele complete (care nu au suferit procese de extracție) din punct de vedere al bacteriotoxicității și a toxicității embrionare ținând cont de ponderea cenușilor și aceea a microorganismelor găsite în diferitele fracții din soluri..

O altă direcție a activității noastre de cercetare s-a îndreptat spre studiul efectului nanoparticulelor din aer ca posibili vectori de transport pentru contaminanți.¹¹ Aerosolii prezintă interes din punct de vedere al modificărilor climatice, deoarece acționează ca nuclee de condensare¹², împrăștiind și absorbind radiația solară.¹³ În **a patra parte** a tezei¹⁴, am examinat aerosoli din zone rurale, colectați în timpul unei campanii de vară. Accentul a fost pus pe analiza chimică a compușilor organici polari, de exemplu, polioli, acizi mono și dihidroxicarboxilici și pe compușii zaharici. S-au obținut informații valoroase despre compoziția aerosolilor organici secundari (SOA), precum și pentru compușii organici din aerosolii primari. Fracțiunea fină din aerosoli (dimensiuni < 2,5 microni) și aceea ultrafină (dimensiuni < 1 micron), colectate pe un sistem de filtre din fibre de cuarț s-au extras cu un amestec de solvenți organici. Extractul obținut a fost derivatizat în derivați trimetilsililați și analizat prin cromatografie de gaze cu detector cu ionizare în flacără (GC-FID) și cromatografie de gaze cuplata cu spectrometru de masă (GC / MS), în conformitate cu procedurile analitice elaborate.

Fig.35 prezintă cromatograme GC/MS tipice, obținute prin cromatografie totală de ioni.¹⁵ Cromatogramele prezintă compoziția extractului trimetilsililat al fracțiilor fine și ultrafine de aerosoli diurni și nocturni colectați în aceeași perioadă de timp din aceeași zonă rurală.¹⁶

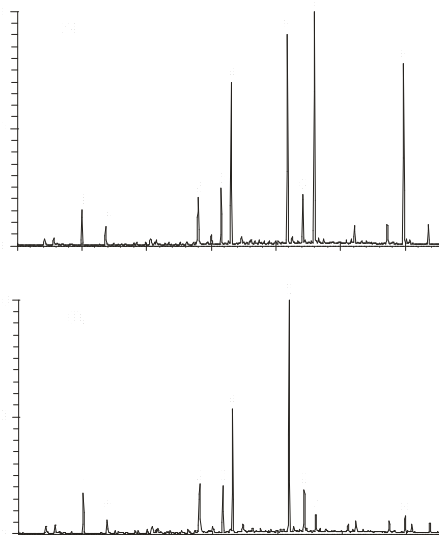


Fig.35. Cromatograme GC / MS TIC care prezinta compozitia pentru (A), aerosoli diurni - și (B) aerosoli nocturni; fracțiunile fine si ultrafine: 1, 2,3- acid dihidroximethacrilic; 2, acid malic (+ D3-malic), 3, 2-methylthreitol; 4 , methilerithritol, 5, metilxilopiranozida, 6, levoglucosan, 7, arabitol, 8, manitol.¹⁵

Picurile importante din cromatograme corespund compusilor 2- metiltetrol, 2-metilthreitol (3) și 2-methilerithritol (4). Acesti polioli au fost raportati pentru prima dată ca fiind prezenti în aerosolii forestieri din Amazonia și au fost explicati prin procesul de oxidare în faza gazoasa a izoprenului.

În general, conținutul de carbon al speciilor organice determinate cantitativ prin GC / MS a reprezentat un procent de 3,2% din carbonul organic (CO), în fracțiunea fina de aerosoli. Compuși organici insolubili în CH₃OH sau care nu pot fi analizati prin GC / MS ca urmare a volatilității scăzute a acestora (inclusiv acizii humici naturali) constituie o parte semnificativă și neidentificată a probelor analizate. S-a constatat ca o parte importantă din carbonul organic (OC) o constituie structurile biologice primare complete sau fragmentate, cum ar fi polen, spori, alge, bacterii, frunze și insecte. Deoarece o parte importantă a OC este blocat în structurile celulare, fie ca biopolimeri (cum ar fi proteinele, celuloza și alte polizaharide) sau ca și compusi biologici cu mase moleculare mici în interiorul celulelor, tehnicile cromatografice de tip GC / MS nu pot explica decât parțial compoziția complicată a aerosolilor organici. Multi dintre compușii identificați prin metoda GC / MS sunt compuși cu polaritate înaltă sau compusi multifuncționali, foarte solubili confirmând supoziția că acești aerosoli reprezintă o sursă importantă de compusi solubili în apă.

În concluzie, această teză prezintă unele aplicații de mediu bazate pe rezultatele noastre originale cat și direcții viitoare de cercetare ale grupului nostru care vor fi îndreptate spre utilizarea eficientă a solurilor agricole (nanoparticule din soluri în reabilitarea situ, absorbția și eliberarea de contaminanți în soluri); platforme nanosenzoriale în monitorizarea de metale grele și poluanți

organici și în utilizarea eficientă a resurselor de apă (aplicații ale nanotehnologiei în purificarea și desalinizarea apei; membrane nanoporoase pentru filtrare; nano-bureți în absorbția de metale toxice)

Secțiunea 2 Direcții viitoare de cercetare

Abordările noastre viitoare vor implica următoarele acțiuni, în scopul de a îmbunătăți calitatea atât a activității de cercetare cât și a celei didactice:

- Desfășurarea activităților de cercetare în domeniul aplicațiilor de mediu ale nanotehnologiilor, în sensul îmbunătățirii calității mediului înconjurător cât și posibile aplicații ale nanotehnologiilor în agricultură pentru a spori gradul de sustenabilitate a acestora;
- Difuzarea informațiilor cu privire la modul în care aplicațiile nanotehnologiei pot fi folosite pentru a îmbunătăți calitatea mediului și a producției agricole;
- Dezvoltarea și încurajarea utilizării nanotehnologiilor pentru sprijinirea politicilor agricole (de exemplu, pentru a crea hărți de sol prin utilizarea de date furnizate de platforme de nanosenzori adecvate;
- Efectuarea unor cercetări cu privire la problemele critice legate de toxicitatea nanomaterialelor pentru a încuraja apoi finanțarea acestor proiecte susținute de studii de risc și de reglementările în vigoare;
- Conducerea de dezbateri cu privire la aspectele de percepție publică a aplicațiilor nanotehnologiilor în domeniile vizate de noi.

Direcții viitoare de cercetare vor avea în vedere aplicarea nanomaterialelor pe baza de carbon sintetice și naturale atât ca sorbenți pentru diferiți contaminanți din mediul înconjurător, ca materiale care facilitează eliberarea controlată de pesticide și îngrășăminte în agricultură (ne referim aici în special la nanoparticule de origine naturală deja prezente în soluri) cât și la utilizarea nanomaterialelor pe baza de carbon de origine sintetică în construirea de senzori integrați ulterior în platforme senzoriale cu arii extinse de detecție și de analiză.

Sectiunea 3 Referinte bibliografice selective

-
- ¹ **Alina C. Ion**, I. Ion, Alina Culetu, in Series in Micro and Nanoengineering, vol 16 „Nanostructuring and nanocharacterization” , (2010) 37-62, Editura Academiei Romane
- ² **Alina C. Ion**, Alla Alpatova, I. Ion, Alina Culetu, Mater. Sci. Eng. B 176 (2011) 588-595
- ³ **Alina Catrinel Ion**, Ion Ion, Alina Culetu, Mater. Sci. Eng. B 176 (2011) 504-509
- ⁴ **A.C. Ion**, I. Ion, A. Culetu, « Carbon-based nanomaterials. Environmental applications », in series in Micro and Nanoengineering, vol. 19, « Nanomaterials and nanostructures for various applications », (2012) 31-57, Ed. Academiei Romane
- Alina Catrinel Ion**, Ion Ion, Alina Culetu, Mater. Sci. Eng. B 176 (2011) 504-509
- ⁵ B. Nowack, T.D. Bucheli, Environ. Pollut. 150(1) (2007), 5-22
- ⁶ I. Ion, **A.C. Ion**, Sensors & Actuators B 166-67 (2012), 842-847
- ⁷ **A.C. Ion**, E. Bakker, E. Pretsch, Anal. Chim. Acta, 440 (2001) 71; Anal. Chim. Acta, 452 (2002) 329
- ⁸ **A.C. Ion**, J.-C. Moutet, A. Pailleret, A. Popescu, E. Saint-Aman, E. Siebert, E.M. Ungureanu, J. Electroanal. Chem. 464(1) 1999, 24
- ⁹ I. Ion, **A.C. Ion**, A. Culetu, Mater. Sci. Eng. C, 31 (2011) 1553
- ¹⁰ **A.C. Ion**, I. Ion, A. Culetu, D. Gherase, C. A. Moldovan, R. Iosub, A. Dinescu, Mater. Sci. Eng. C, 30(6) (2010), 817
- ¹¹ M. Claeys, W. Wang, **Alina C. Ion**, I. Kourtchev, A. Gelencser, W. Maenhaut, Atmos. Environ. 38 (2004) 4093
- ¹² T. Novakov, J.E. Penner, Nature 365 (1993) 823
- ¹³ M. O. Andreae, P. J. Cruzen, Science, 276 (1997) 1052
- ¹⁴ **A. C. Ion**, R. Vermeylen, I. Kourtchev, J. Cafmeyer, X. Chi, A. Gelencser, W. Maenhaut, M. Claeys, Atmos. Chem. Phys, 5(2005) 1805
- ¹⁵ Z. Zdrahal, J. Oliveira, R. Vermeylen, M. Claeys, W. Maenhaut, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 747
- ¹⁶ **A.C. Ion**, R. Vermeylen, I. Kourtchev, J. Cafmeyer, X. Chi, A. Gelencser, W. Maenhaut, M. Claeys, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 5 (2005) 1863