

Raport Științific Etapa III – 2020

Proiect PCCDI Nr. 30/2018

Proiect 2: Materiale utilizate pentru degradarea substanțelor poluante din aer și absorbția redusă/reflexia radiației UV-VIS-IR

***Activitatea 3.4. Testarea „indoor” și „outdoor” a
materialelor cu proprietăți fotocatalitice și absorbție
redusă/reflexie a radiației UV-VIS-IR depuse pe diverse
suporturi***

Echipă implementare UPT:

1. Prof.Dr.Ing. Petru NEGREA
2. Prof.Dr.Ing. Ioana IONEL
3. Prof.Dr.Ing. Corneliu DAVIDESCU
4. Conf.Dr.Ing. Catalin BADEA
5. S.l.dr.ing. Cosmin VANCEA
6. S.l.dr.ing. Marius JURCA
7. S.l.dr.ing. Mihaela CIOPEC
8. S.l.dr.ing. Lavinia LUPA
9. CSIII.dr.ing. Iosif HULKA
10. Drd.ing. Vasile MINZATU
11. Drd.ing. Maria MIHAILESCU

Echipă implementare INCDEMC:

1. CSI Dr.fiz. Ștefan NOVACONI
2. CSII.Dr. Ing. Marius MIRICA
3. CSII.Dr.Ing. Radu BĂNICĂ
4. CSIII.Dr.Fiz. Stefania RUS
5. CS Dr.Ing. Cristina MOȘOARCĂ
6. IDTI Dr.Ing. Paulina VLĂZAN
7. CSIII Dr.Ing. Firuta FIȚIGĂU
8. CSIII Dr.Ing. Mirela IORGA
9. CSIII Dr.Ing. Bogdan ȚĂRANU
10. CSIII Drd.Ing. Paula SVERA
11. CSIII Dr.Ing. Alexandra BUCUR
12. CSI Dr.Chim. Zoltan SZABADAI
13. ACS Mădălina IVANOVICI

Echipă implementare Universitatea Tehnică de Construcții București:

1. S.l.dr.ing. Cristiana CROITORU
2. Conf.dr.ing. Ilinca NĂSTASE
3. Drd.ing. Andrei BEJAN

- Materiale izolatoare din punct de vedere termic

Realizarea unei analize comparative a materialelor existente, izolatoare din punct de vedere termic, cu aplicație la fațadele solare, a permis identificarea materialelor optime pentru realizarea termosistemelor pentru clădirile pe structură de metal (figura 1 și Tabelul 1).

Analiza materialelor a luat în calcul impactul asupra calității aerului în interiorul clădirilor și impactul pe termen lung asupra sănătății ocupanților.

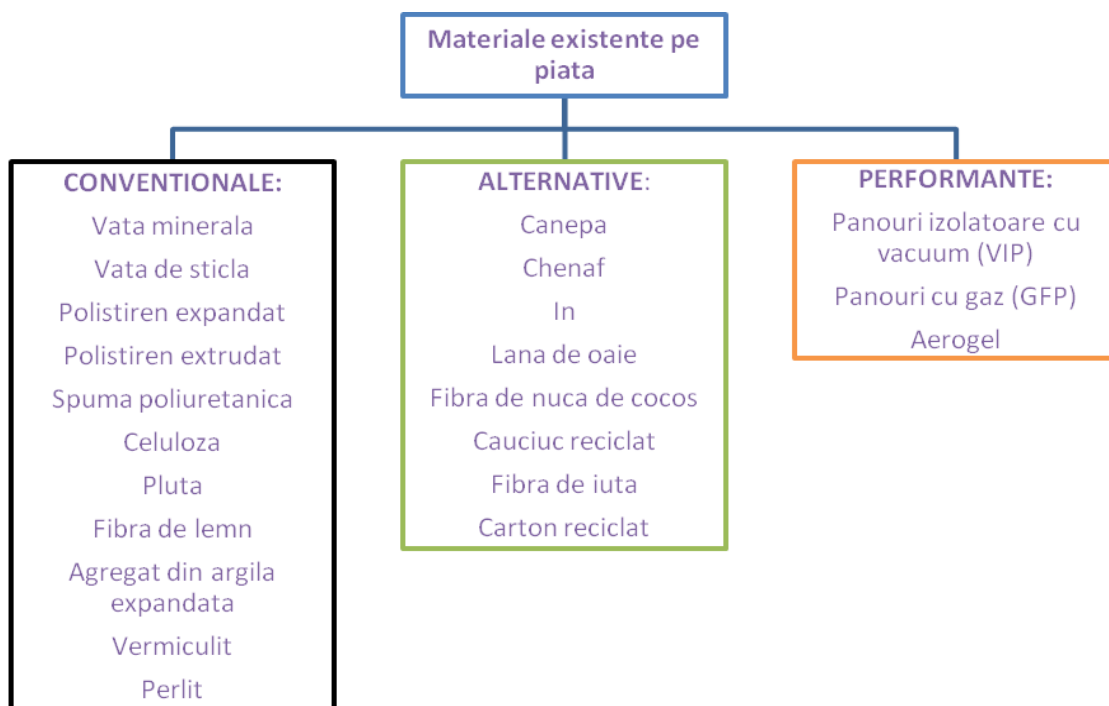


Figura 1. Materiale izolatoare existente pe piață

Tabelul 1. Caracteristici ale materialelor izolatoare

	Densitate	Conductivitate termică	Căldura specifică	Clasa de rezistență la foc	Rezistența la difuzia vaporilor
Material comercial	kg/m ³	W/mK	kJ/kgK	-	μ
Vată bazaltică	40-200	0.033-0.040	0.8-1.0	A1-A2-B	1-1.3
Vată de sticlă	15-75	0.031-0.037	0.9-1.0	A1-A2	1-1.1
Polistiren expandat	15-35	0.031-0.038	1.25	E	20-70
Polistiren extrudat	32-40	0.032-0.037	1.45-1.7	E	80-150
Spumă poliuretanică	15-45	0.022-0.040	1.3-1.45	E	30-170
Polyisocianurat	30-45	0.018-0.028	1.4-1.5	B	55-170
Celuloză	30-80	0.037-0.042	1.3-1.6	B-C-E	1.7-3.0
Plută	110-170	0.037-0.050	1.5-1.7	E	5-30
Fibră de lemn	50-270	0.038-0.050	1.9-2.1	E	1-5
Agregat din argilă expandată	290-750	0.08-0.200	0.9-1.0	A1	5.0-8.0
Vermiculit expandat	30-150	0.062-0.100	0.8-1.1	A1	2.0-3.0
Perlitexpandat	80-150	0.040-0.052	0.9-1.0	A1	2.0-3.0
Câneapă	20-90	0.038-0.060	1.6-1.7	E	1.0-2.0
Chenaf	30-180	0.034-0.043	1.6-1.7	D-E	1.2-2.3
In	20-100	0.038-0.075	1.4-1.6	E	1.0-2.0
Lână de oaie	10-25	0.038-0.054	1.3-1.7	E	1.0-3.0
Fibră din nucleu de cocos	75-125	0.040-0.045	1.3-1.6	D-E	5.0-30
Cauciuc reciclat	500-930	0.100-0.140	N.A.	D-E	14

– Materiale vitroase poroase

Dintre metodele abordate la pentru obținerea sticlelor poroase (dizolvarea unor fracțiuni solubile formate prin licație în solvenți selectivi; spumarea unor topituri vâscoase de sticlă; sinterizarea din pulberi de sticlă în prezența unor agenți de spongiere; metoda arderii aditivilor; metode sol-gel prin spumarea gelului sau prin licație și separarea acestuia etc.) a fost utilizată metoda de sinteză folosind agenți de spongiere. Îmbunătățirea proprietăților mecanice ale sticlelor poroase s-a realizat prin armare cu fibre de sticlă de tip E. Integrarea acestora în matricea vitroasă a fost pusă în evidență prin microscopie optică. Figura 2 prezintă atât morfologia suprafeței, cât și profilul 3D al acesteia.

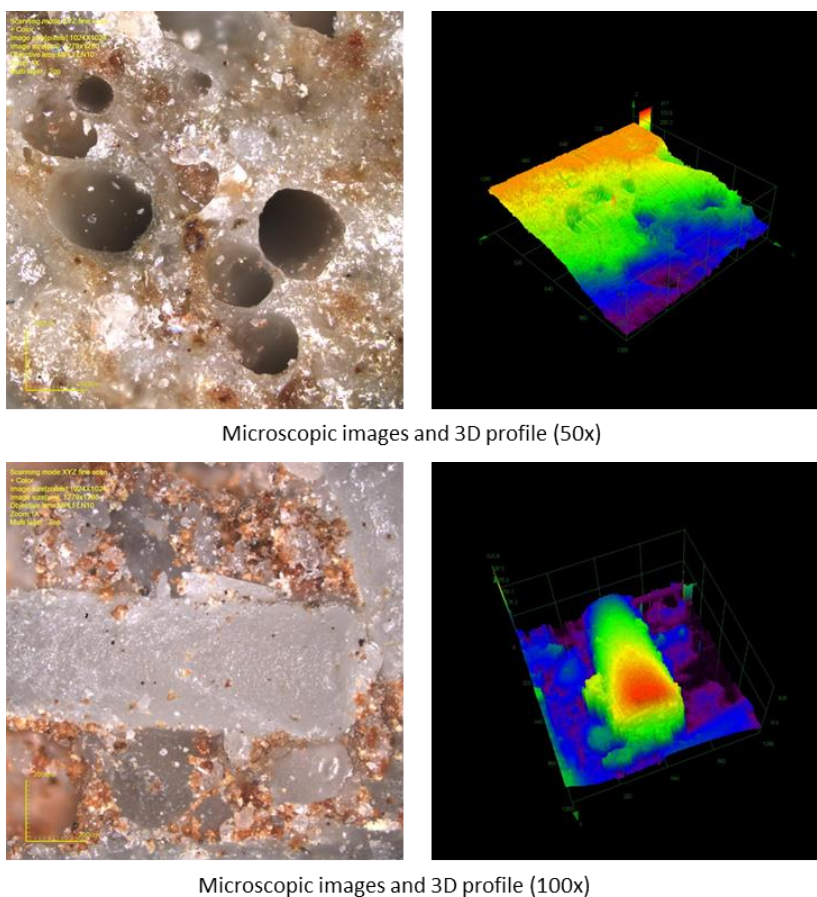


Figura 2. Morfologia suprafeței și profilul 3D al acesteia

A fost corelată temperatura de sinteză care influențează dezvoltarea unei structuri microporoase în matricea vitroasă, cu cantitatea de fibre de sticlă utilizată pentru armare și respectiv porozitatea produsului obținut, rezultatele obținute fiind prezentate în Figura 3.

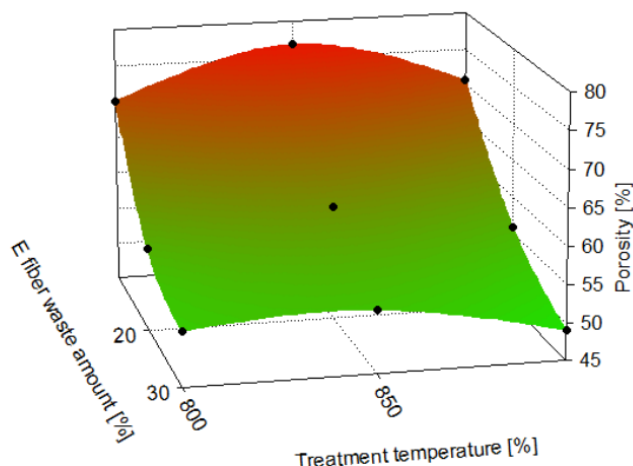


Figura 3. Influența temperaturii și a conținutului de fibre asupra porozității sticlei poroase

– Testarea comportamentului termic și optic al materialelor poroase

Pentru investigarea comportamentului termic și optic au fost pregătite bucăți de 10×10×4 cm de sticlă celulară PINOSKLO (LLC „NPP Technologiya”). Pe partea laterală a probelor de sticlă celulară, în patru puncte, au fost efectuate (profundime egală) găuri de introducere a sondelor care măsoară temperatura în patru puncte situate la intervale egale de suprafețele expuse radiației, respectiv cele de temperatură constantă (partea inferioară).

Standul experimental (Figura 4 - foto 1(b)) utilizat pentru investigarea proprietăților termice constă în simularea unor condiții specifice pentru probele de sticlă celulară comercială tratate cu straturile de acoperire obținute și anume: patru probe având dimensiunile 10×10×4 cm (H×G×L) au fost fixate fiecare într-o cutie din polistiren, cu rol de izolator pe părțile laterale ale probei. Suprafața inferioară a fost fixată pe o suprafață de oțel inoxidabil, menținută la temperatură constantă de 23°C. Suprafața superioară a fost expusă pentru 2 ore la radiație solară simulată (ORIEL SOL-2A), timp în care a fost monitorizată temperatura probelor la suprafața iradiată și în interiorul acestora în 4 puncte situate la distanțe egale pe înălțimea probelor, aceasta din urmă cu ajutorul unui termometru conectat cu 4 termocuple de tip K. Determinarea performanțelor termice a fost realizată pentru probele neacoperite, cât și pentru fiecare strat de vopsea aplicat pentru o evaluare comparativă a efectului termic dat de straturile de acoperire funcționalizate.

Pe lângă monitorizarea temperaturilor, au fost investigate morfologia (utilizând microscopie de laser 3D), cât și proprietățile optice: reflectanța spectrală și valorile RGB ale suprafețelor, atât pentru sticlă celulară nevopsită, cât și pentru

fiecare strat aplicat. Măsurătorile de reflectanță spectrală s-au realizat cu o sferă integratoare de 50 mm (ISP-50-8-R-GT / Ocean Optics) conectată la spectrofotometrul modular cu fibră optică UV-VIS (JAZ / Ocean Optics) –foto 1(a). Aceste proprietăți, în special cele optice sunt strâns corelate cu comportamentul termic al ansamblului format din sticla celulară și vopsea.



Figura 4. Foto: Stand experimental pentru studiul reflectanței spectrale (a) și pentru studiul comportamentului termic al bucăților de sticlă celulară funcționalizată (b)

Pentru fiecare tip de vopsea au fost efectuate, în aceleași condiții, 2 serii de experimente. Efectul termic de ecranare dat de acoperirea cu vopsea cu pigment rece (TiO_2) aplicată pe sticla celulară se remarcă prin efectul pozitiv și progresiv, cu strat aplicat. Proprietățile de reflexie în domeniul infraroșu, dar și în domeniul vizibil, determinată de culoarea albă a vopselei cu TiO_2 a condus, raportat la sticla celulară înainte de vopsire, la scăderea valorilor T_1 , T_2 , T_3 , T_4 și respectiv a temperaturii la suprafață (T_{supr}) cu aproximativ:

- 13%, 10%, 6% 3,5% și 11% pentru primul strat de vopsea;
- 18%, 14% 8%, 3,8% și 15% pentru al doilea strat de vopsea;
- 22%, 18%, 9,5%, 4,6% și 22% pentru al treilea strat de vopsea;
- 25,5%, 19,7%, 10,5%, 5,4% și 25% pentru cel de-al patrulea strat de vopsea.

În mod similar pentru cealaltă probă de sticlă celulară ($P_1\text{-TiO}_2$) valorile temperaturilor T_1 , T_2 , T_3 , T_4 și respectiv a temperaturii de suprafață, scad după aplicarea vopselei cu aproximativ:

- 20,5%, 16,7%, 8,5% 10,8% și 10,7% pentru primul strat de vopsea;
- 24,7%, 21,7%, 14,9 % , 14,28% și 19,7% pentru al doilea strat de vopsea;
- 30,14%, 25%, 17%, 16,7% și 27,6% pentru al treilea strat de vopsea;

- 34,24%, 34,25%, 16,6, 19,7% și 32,7% pentru cel de-al patrulea strat de vopsea.

Rezultatele prezentate au fost obținute după stabilizarea valorilor temperaturii pentru fiecare zonă monitorizată, aspect realizat după aproximativ 20 de minute de expunere la radiația solară simulată.

Chiar dacă transferul termic prin material se menține, stratul anvelopar suplimentar crește semnificativ performanțele de ecran termic al acestuia, reflectând o mare parte a radiației.

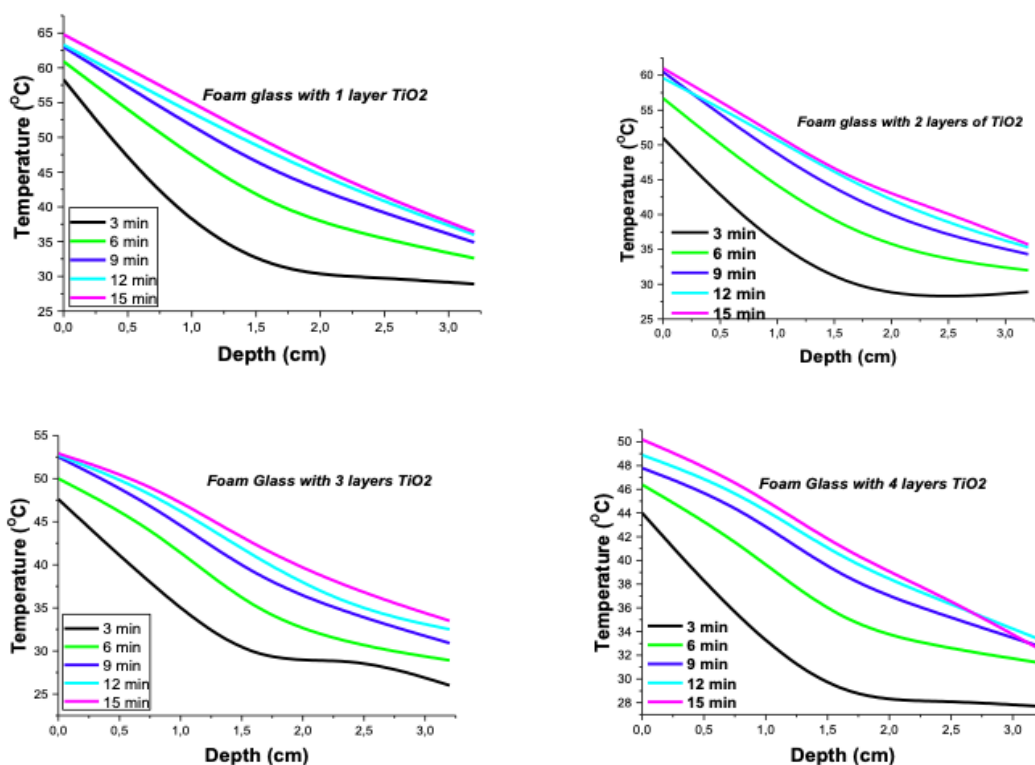


Figura 5. Variația temperaturii în funcție de distanța de la suprafața iradiată la diferite intervale de timp pentru proba de sticlă celulară vopsită cu pigment TiO₂

Variația temperaturii în profunzime, pentru probele de sticlă celulară, înainte și după aplicarea vopselei pe bază de WO₃, în timpul expunerii acesteia la radiația solară simulată este prezentată în continuare. Temperatura monitorizată în cele 5 regiuni scade pe măsură ce radiația solară traversează probele expuse, astfel că la suprafața superioară temperatura atinsă este de aproximativ 78-80°C și respectiv 69-74°C, 60-65°C, 49-52°C și 39-42°C în cele 4 puncte de monitorizare a temperaturii din interiorul probei de sticlă celulară (proba P₃_WO₃), iar pentru proba P₄_WO₃ valorile atinse ale temperaturilor T_{supr}, T₁, T₂, T₃ și T₄ sunt între 76-81°C; 69-72°C; 59-62°C; 45,5-47°C; 36-37°C.

Spre deosebire de experimentele desfășurate în cazul aplicării vopselei cu TiO_2 , variația valorilor temperaturilor este nesemnificativă, menținându-se în același interval după fiecare strat aplicat de vopsea.

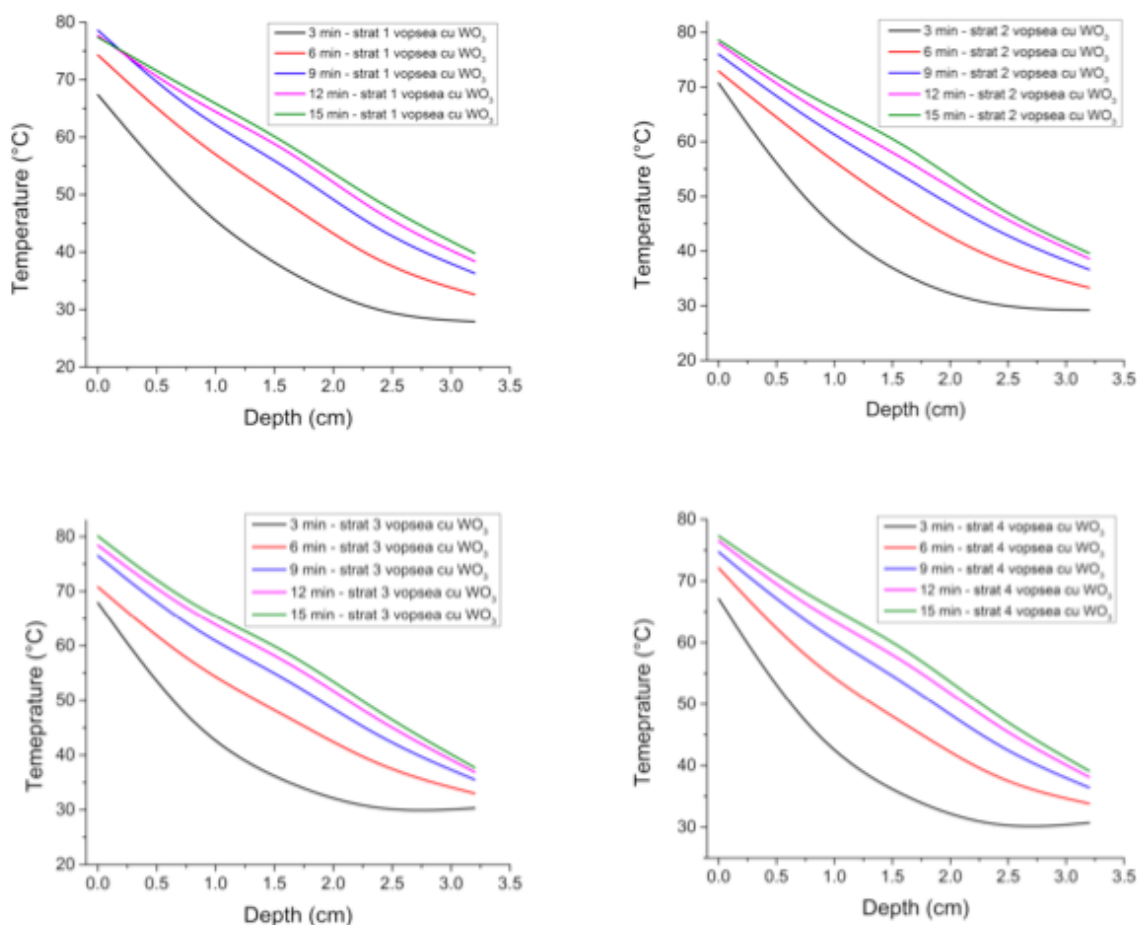


Figura 6. Variația temperaturii în funcție de distanța de la suprafața iradiată la diferite intervale de timp pentru proba de sticlă celulară vopsită cu pigment WO_3

Reflectanța pe sticla celulară nevopsită a fost măsurată cu ajutorul unei sfere de integrare de 50 mm (modelul ISP-50-8-R-GT - Ocean Optics) conectată la spectrofotometrul modular UV-VIS Jaz (Ocean Optics) și sursa de lumină (LS-1 - Ocean Optics). Datele interpretate și recalculat sunt prelucrate utilizând programul Origin.

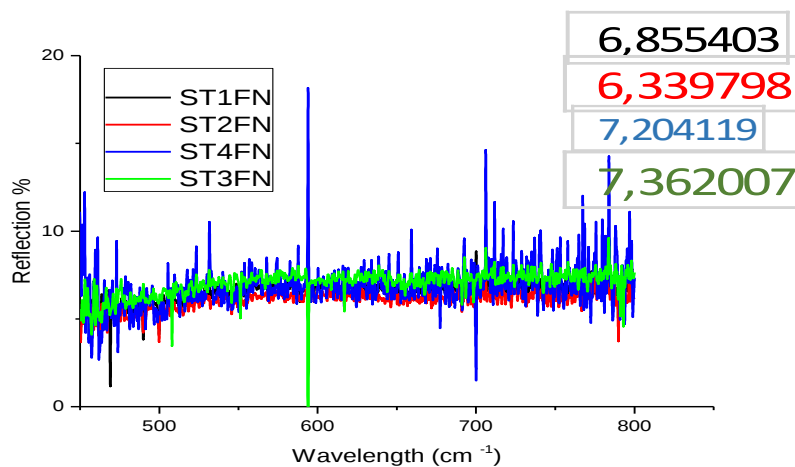


Figura 7. Variația reflectanței în funcție de lungimea de undă

Spectrele în domeniul vizibil (VIS) pentru două seturi de sticle celulare vopsite cu 1-4 straturi de TiO_2 și WO_3 au fost înregistrate în mai multe zone de pe suprafață, media valorilor fiind prezentată grafic în Figura 8.

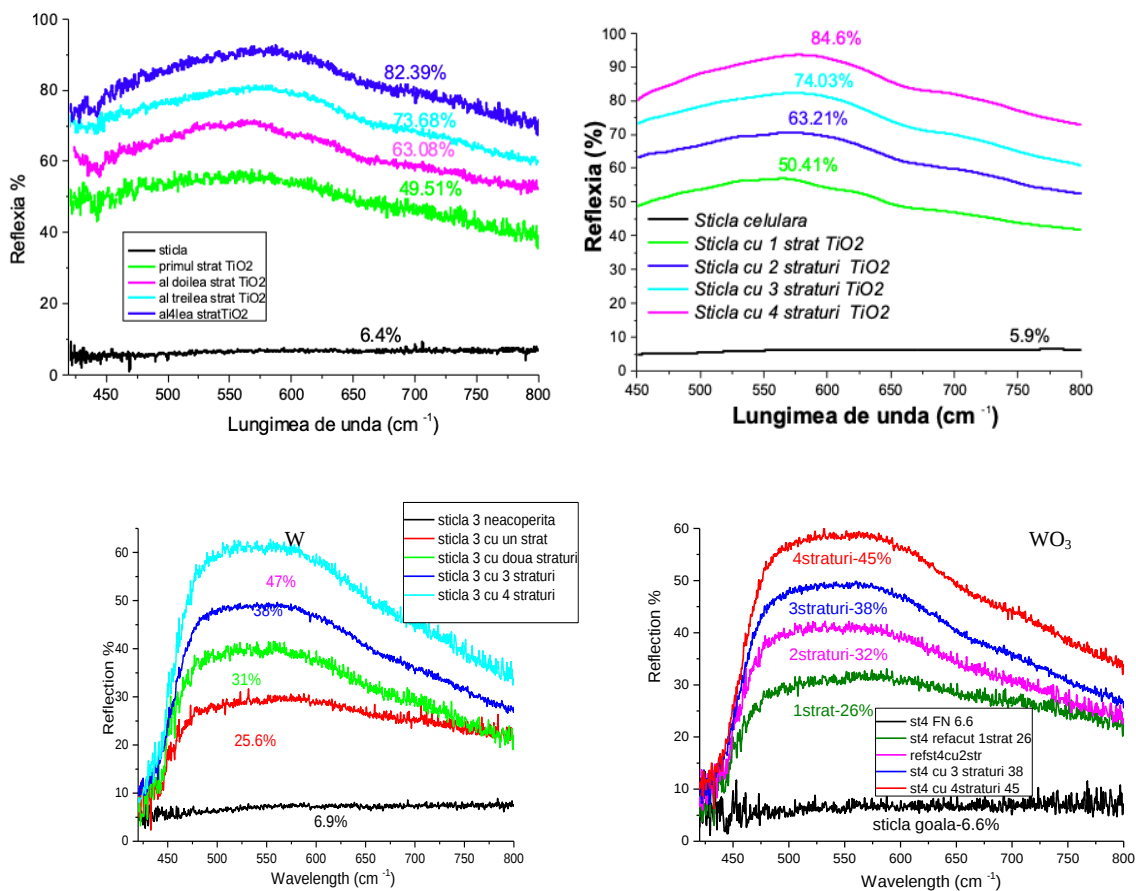


Figura 8. Variația reflectanței în funcție de lungimea de undă pentru diferite straturi depuse de TiO_2 sau WO_3

Sticla celulară obținută a fost utilizată ca suport pentru depunerea unor agenți fotocatalitici: TiO_2 și WO_3 utilizați pentru îndepărtarea rhodaminei B. Depunerea agenților fotocatalitici s-a făcut prin imersarea probelor de sticlă celulară într-o barbotină conținând nanoparticule de TiO_2 și WO_3 dispersate în etilen glicol și 2-metoxietanol, urmată de un tratament termic la 80°C , pentru îndepărtarea solventului.

Testele fotocatalitice au fost realizate folosind o soluție de rhodamină B (RhB) cu o concentrație de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sticlele celulare dopate cu agent fotocatalitic au fost imersate în această soluție, în absența luminii sub agitare continuă, până la atingerea echilibrului adsorbție-desorbție. Probele imersate în soluția de RhB au fost ulterior expuse cu lumină solară artificială, generată de un simulator solar (Sol2A 94042A, Oriel Instruments/Newport Corporation), timp de 2 ore. Componenta UV a radiației solare simulate a fost măsurată folosind un detector de radiație UVA/UVB (PCE-UV34) și este caracterizată prin puterea de iradiere de $1,11 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, în timp ce, pentru componenta vizibilă, puterea de iradiere, măsurată cu un analizor solar (SOLAR-4000 Sensor Beha-Amprobe), este de $840 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Măsurarea efectului de fotodegradare s-a realizat folosind un spectrofotometru UV-Vis (Ocean Optics).

Figura 9 ilustrează modul de dispersare al particulelor de TiO_2 și WO_3 în matricea vitroasă.

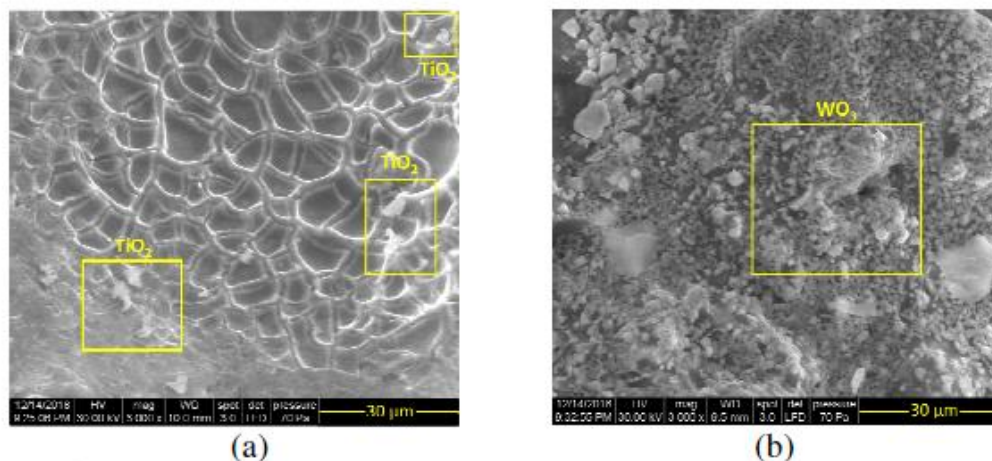


Figura 9. Imaginile SEM pentru particulele de TiO_2 și WO_3 dispersate în matricea vitroasă

Informații suplimentare asupra topologiei suprafeței sunt furnizate de microscopia laser 3D și respectiv SEM, rezultatele fiind ilustrate în Figura 10.

Aceste imagini confirmă localizarea nanoparticulelor de TiO_2 și WO_3 în porii matricii vitroase.

Spectrele FT-IR corespunzătoare sticlei celulare nedopate și dopate cu TiO_2 și WO_3 înainte și după tratamentul fotocatalitic, sunt prezentate în Figura 11.

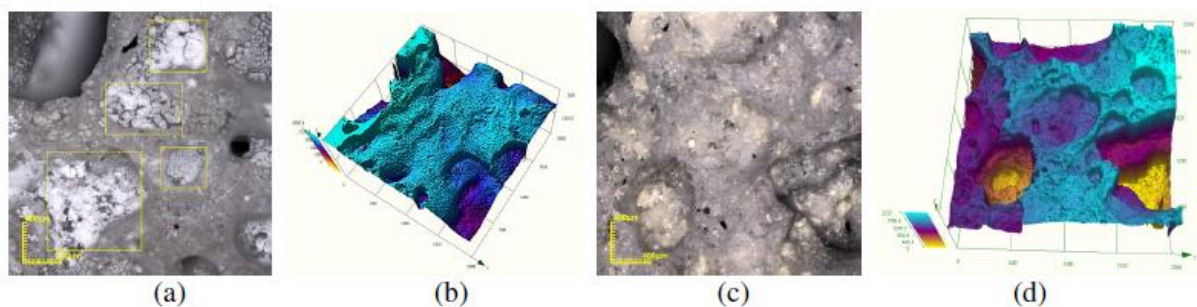


Figura 10. Imaginile prin microscopia laser pentru probele de sticlă poroasă acoperite cu TiO_2 ((a)-2D și (b)-3D) și cu WO_3 ((c)-2D și (d)-3D)

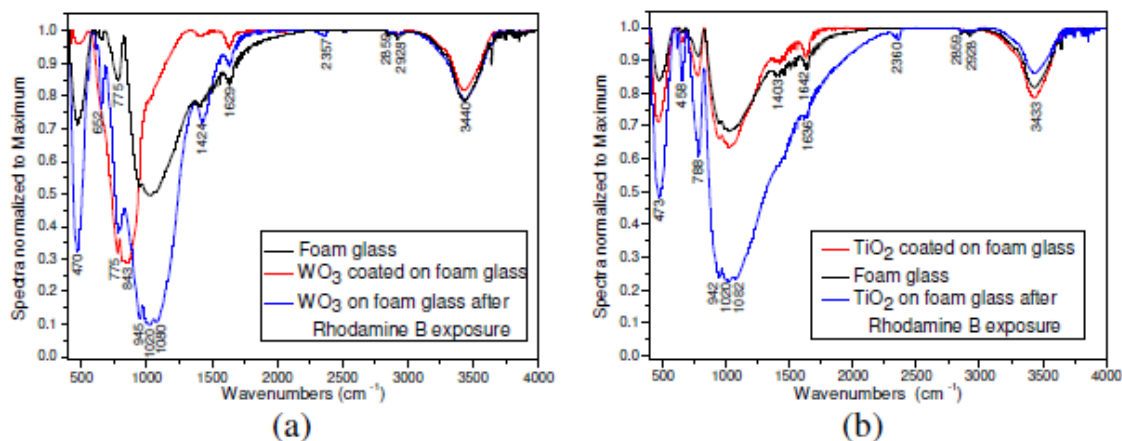


Figura 11. Spectrele FT-IR pentru probele de sticlă poroasă acoperite cu WO_3 și TiO_2 înainte (linia roșie) și după (linia albastră) experimentul fotocatalitic

Se observă o creștere semnificativă a intensității benzilor caracteristice precum și o deplasare spre lungimi de undă mai mari a acestora, datorată interacțiunii moleculelor RhB cu oxizii metalici.

Micro-spectrometria Raman a fost utilizată pentru identificarea modurilor de vibrație ale fazelor cristaline ale TiO_2 și WO_3 . Spectrele obținute sunt prezentate în Figura 12.

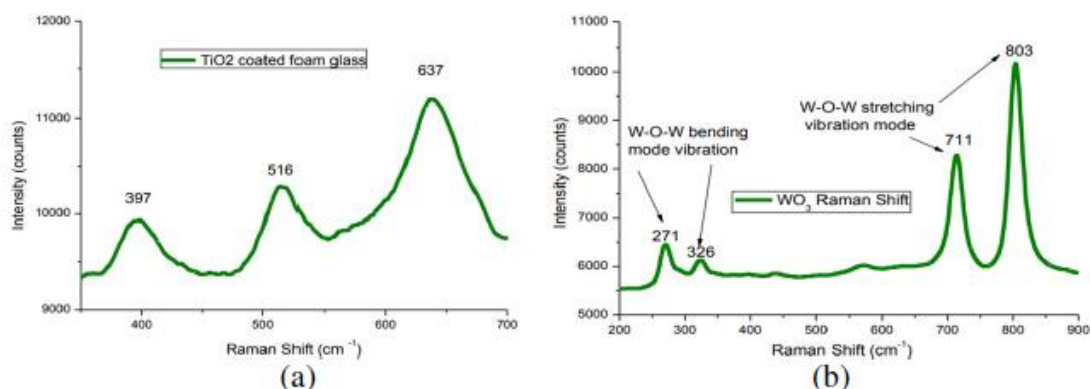


Figura 12. Analiza Raman pentru probele de sticlă poroasă acoperite cu (a) TiO₂ și (b) WO₃

Identificarea benzilor specifice confirmă prezența TiO₂ sub forma cristalină de anatas și respectiv a WO₃ cristalin.

Activitatea fotocatalitică de îndepărtare a RhB din soluțiile probelor utilizate sunt prezentate în tabelul 2 și Figura 13.

Tabelul 2. Cantitățile TiO₂ și WO₃ depuse pe sticla celulară și suprafața iradiată

Codul probei	Masa oxidului [mg]	Suprafață a iradiată [cm ²]	Codul probei	Masa oxidului [mg]	Suprafața iradiată [cm ²]
P ₁ -TiO ₂	8,7	0,785	P ₁ -WO ₃	66,1	0,785
P ₂ -TiO ₂	19,4	4,524	P ₂ -WO ₃	102,3	4,909
P ₃ -TiO ₂	60,2	7,069	P ₃ -WO ₃	203	8,545

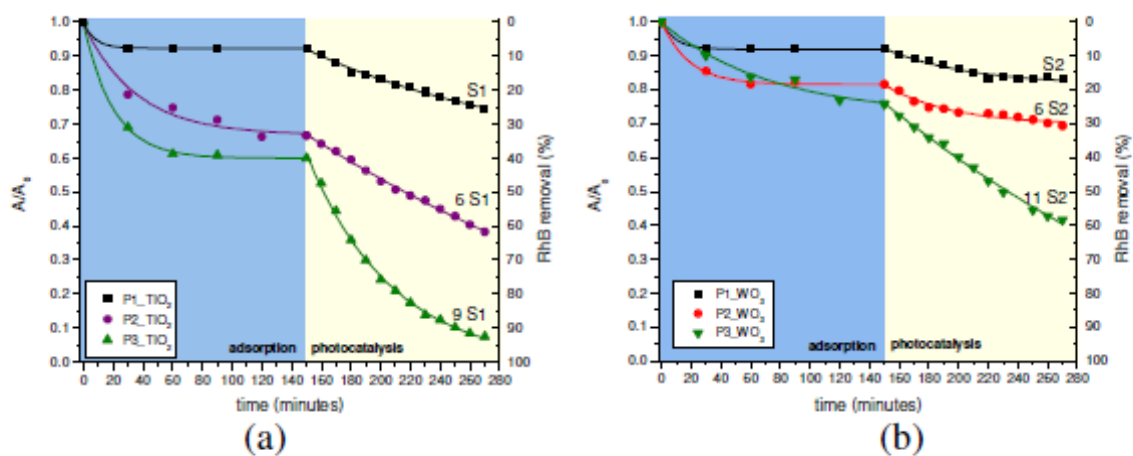


Figura 13. Degradarea RhB pe probe de sticlă poroasă acoperite cu (a) TiO₂ și (b) WO₃

Activitatea fotocatalitică se intensifică odată cu creșterea suprafeței iradiate. Utilizarea TiO_2 a dus la rezultate mai bune, chiar în condițiile în care cantitatea de WO_3 impregnată în suportul vitros și respectiv suprafața iradiată au fost mai mari.

- Recuperarea ionilor de aur din soluții apoase în vederea obținerii unor materiale cu proprietăți dirijate

Cercetările au urmărit obținerea unui material cu proprietăți adsorbante performante și selectiv, în vederea recuperării aurului (III) din soluții diluate reziduale provenite din procesul de depunere electrochimică (electroplating process). S-a obținut un material prin funcționalizarea fizico-chimică a unui suport inert din punct de vedere chimic cu grupări functionale de azot și carboxil. Ca sursă de grupări funcționale de azot și carboxil s-a utilizat acidul glutamic, un compus cu impact foarte redus asupra mediului, iar ca suport s-a utilizat o rășină acrilică de tip Amberlite XAD7. Pentru a stabili mecanismul procesului de adsorbție s-au efectuat studii cinetice, termodinamice și de echilibru. S-a stabilit capacitatea maximă de adsorbție a materialului și totodată, s-a propus un proces de recuperare a aurului (III) prin descompunerea termică a materialului adsorbant epuizat.

Obiectivul principal al acestui studiu a fost recuperarea aurului și obținerea unor noi material cu proprietăți dirijate, prietenos cu mediul ambient, din surse secundare industriale.

Aurul la fel ca alte metalele prețioase, datorită proprietăților lor fizice și chimice specifice, sunt utilizate pe scară largă în multe domenii, cum ar fi catalizatorii, fotocatalizatori în diferite procese chimice și protecția mediului, industria electrică și electronică, materiale rezistente la coroziune etc. [1-5]

Materialul obținut în acest studiu este un material cu proprietăți adsorbante și selective, relativ ieftin și prietenos cu mediul, care poate fi utilizat cu rezultate bune pentru recuperarea aurului din soluții diluate, rezultate, ca produse secundare din procesele industriale. Astfel, utilizarea rășinii de tip Amberlite XAD7 ca suport și funcționalizarea suprafeței acesteia cu grupări de azot și carboxil, utilizând acidul L-glutamic, poate fi o soluție eficientă.

Pentru obținerea materialului cu proprietăți adsorbante, s-au cântărit 0,1 g de extractant L-glutamic acid (puriss., > 99,0%, Merck, Germania) peste care s-a adăugat 25 mL alcool etilic (99.2%, SC PAM Corporation SRL, Romania) în vederea dizolvării acestuia. Extractantul dizolvat a fost pus în contact cu 1 g de suport Amberlite XAD7 (20-60 mesh, Sigma-Aldrich, Merck) în raport solid:lichid=0,1:1. Pentru funcționalizare, suportul și extractantul au fost puse în contact timp de 24 h, fiind apoi uscate în etuvă (Nitech), timp de 24 h, la 50°C.

Materialul obținut a fost caracterizat prin dispersie de energie de raze X (EDX), utilizând spectrometrul de dispersie de energie de raze X, FEI Quanta FEG 250 instrument și spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR), utilizând spectrometru FT-IR de tip Bruker Platinum ATR-QL Diamond, în intervalul 4000-400 cm^{-1} .

Adsorbția aurului pe material Amberlite XAD7 – acid glutamic este puternic influențat de pH. pH-ul soluțiilor reprezintă cea mai semnificativă variabilă, cu un efect major asupra afinității materialului pentru ioni, respective ionii de aur. Această influență a pH-ului este legată de forma ionului metalic în soluție, precum și de gruparea funcțională a extractantului.

Datorită acestui fapt, s-a studiat influența pH-ului asupra procesului de adsorbție a aurului (III) pe materialul obținut, variindu-se pH-ul, în intervalul 2-14, la o concentrație inițială Au(III) de $C_0 = 5\text{mg/L}$, 0,1g material, timp de contact 1 oră și temperatura de 25°C. pH-ul soluției a fost măsurat utilizând pH-metrul de tip CRISON MultiMeter MM41.

Efectul timpului de contact și a temperaturii procesului de adsorbție sunt alți factori importanți pentru evaluarea afinității materialului pentru ionii de Au(III). Pentru a stabili influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialului funcționalizat s-au cântărit cu precizie 0,1 g material peste care s-au adăugat 25 mL soluție de Au(III) de concentrație 5 mg/L. Probele s-au agitat la diferiți timpi (15, 30, 45, 60, 90 și 120 minute), într-o baie cu apă de tipul Julabo SW23, cu termostatare și agitare, la temperaturi diferite (298K, 308K și 318K). Probele au fost agitate la 200 rot/min.

Pentru a stabili concentrația de echilibru și efectul concentrației inițiale de Au (III) asupra capacității de adsorbție a materialului s-au preparat soluțiile de Au (III) de diferite concentrații (5, 10, 25, 50, 75 și 100 mg/L). Aceste concentrații au fost obținute prin diluție corespunzătoare dintr-o soluție reziduală de 2g/L Au(III) provenită din băi cianurice, tratate cu HCl (37 % m/m, Sigma Aldrich) și HNO_3 (63 % m/m, Chem Spider) pentru obținerea Au (III). Soluția limpede a fost adusă la balon cotelat de 200 mL obținându-se astfel o soluție de 100 mg/L Au.

Adsorbția s-a realizat la pH-ul, timpul și la temperatura stabilită în studiile anterioare.

Concentrația reziduală de Au(III) s-a determinat prin spectrometrie de absorbție atomică, utilizându-se spectrometrul de absorbție atomică tip Varian SpectrAA 280 FS.

Capacitatea de adsorbție a materialului, q (mg/g) a fost calculată utilizând următoarea formulă:

$$q = (C_0 - C_f) \cdot V / m$$

unde: C_0 – concentrația inițială de aur (III) din soluție (mg/L)

C_f – concentrația reziduală de aur (III) din soluție (mg/L)

V – volumul de soluție (L)

m - masa de material adsorbant (g)

Materialul cu proprietăți adsorbante utilizat pentru îndepărtarea Au(III) din soluțiile reziduale, după epuizare conține cantități considerabile de Au (III).

Acest material poate avea efecte catalitice și fotocatalitice, putând fi utilizat pentru distrugerea/eliminarea unor poluanți din aer, respective purificarea aerului. Deasemenea acest material poate avea și efecte antimicrobiale. Pentru a vedea stabilitatea termică a acestui material sau pentru a recupera aurul din materialul epuizat, acesta a fost supus unei analize termogravimetrice pentru a stabili temperatura la care are loc descompunerea termică. Din producții rezultați în urma descompunerii termice se poate obține aur metallic. Analiza termică s-a efectuat utilizând balanța termogravimetrică NETZCH STA 449C.

Încălzirea probei s-a efectuat cu o viteză de 10K /min până la 1000°C, în atmosferă de aer, în creuzete de aluminiu. Descompunerea probei se realizează la 600°C, timp de 240 minute, cu o viteză de 5°C/min, utilizându-se un cuptor cu atmosferă controlată de aer (Nabertherm LHT407GN Furnaces).

Proba obținută, după descompunere a fost analizată prin microscopie electronică de scanning (SEM) și dispersie de energie de raze X (EDX), utilizând microscopul QUANTA FEG 250.

Pentru a pune în evidență prezența atomilor de azot din structura acidului glutamic, materialul obținut prin funcționalizare a fost caracterizat prin dispersie de radiație X (EDX). În tabelul 2 se observă o cantitate mică de azot (0,46%) specifică grupării -NH₂, ceea ce confirmă funcționalizarea suportului polimeric.

Tabelul 2. Analiza semicantitativă a materialului funcționalizat

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C	62.18	68.62	0.3734	1.0062	0.5965	1.0003
N	0.46	0.43	0.0005	0.9975	0.0997	1.0006
O	37.36	30.95	0.0568	0.9895	0.1536	1.0000
Total	100.00	100.00				

Pentru a pune în evidență grupările specifice suportului polimeric - Amberlite XAD 7 și ale extractantului acid glutamic, s-a utilizat spectroscopia FT-IR, fiind metoda care ajută la identificarea grupărilor.

Spectrul FT-IR pentru Amberlite XAD7 funcționalizat cu acid glutamic este prezentat în figura 14.

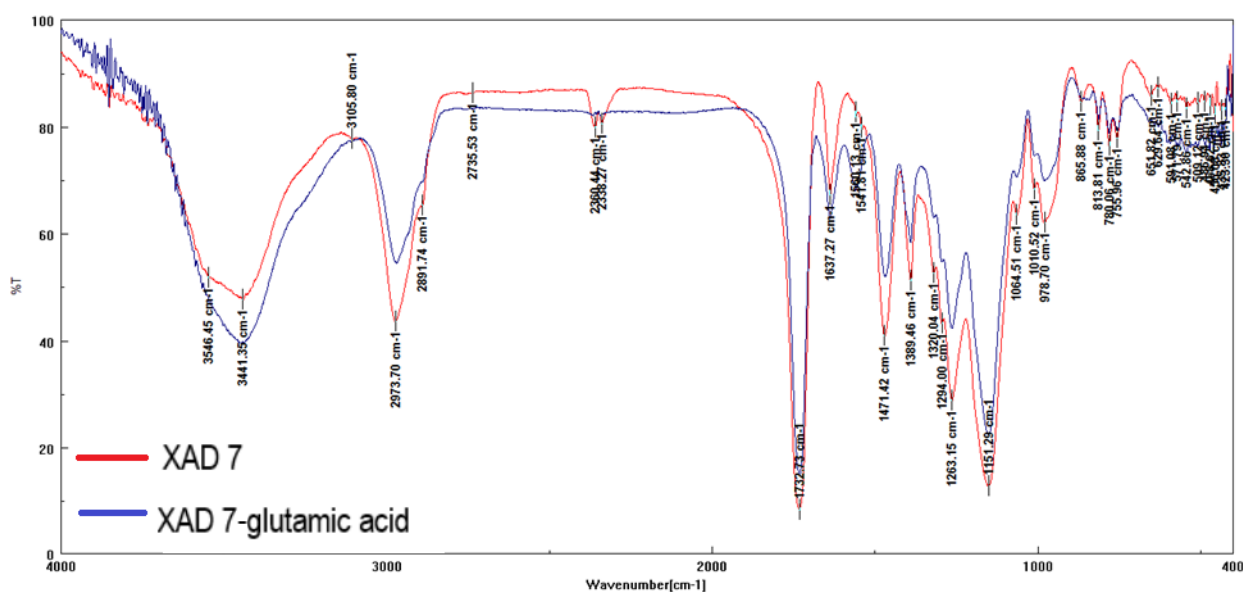


Figure 14. Spectru FT-IR pentru materialul Amberlite XAD7- acid glutamic

Din spectrul FT-IR se poate observa că în jurul lungimii de undă 3440 cm^{-1} apare o bandă de adsorbție specifică vibrației de întindere a grupării O-H, apoi la 2969 , 2890 , 1469 și 1389 cm^{-1} , apar vibrații specifice grupării C-H alifatic, iar la 1732 , 1263 cu umeri la 1294 și 1317 , dar și la 1151 cm^{-1} apar vibrații specific legăturii C=O, toate aceste vibrații fiind specifice suportului Amberlite XAD7. Majoritatea sunt vibrații puternice.

Totodată se observă la 3540 cm^{-1} vibrații specifice grupării N-H, în jurul lungimii de undă 3000 cm^{-1} apar vibrații specifice grupării O-H din, dar și în intervalul de lungimi de undă $1641\text{--}1353\text{ cm}^{-1}$ apar vibrații specifice legăturii C=O din gruparea COOH dimer sau vibrații asimetrice ale grupării C=O din COO⁻, specifice aminoacidului L-glutamic acid.

Se observă de asemenea că în locul vibrației de la 1559 cm^{-1} apar două benzi slabe la 1560 și 1541 cm^{-1} , care pun în evidență functionalizarea suportului polimeric cu grupările specifice aminoacidului.

Studiile au urmărit în continuare efectul pH-ului, a timpului de contact, a temperaturii și a concentrației inițiale a Au(III) asupra procesului de adsorbție.

În figura 15 este prezentat efectul pH-ului asupra capacității de adsorbție a Au(III) pe materialul Amberlite XAD7-acid glutamic, la o concentrație inițială a ionilor de aur de 5 mg/L , un timp de contact de 1 oră, la temperatura de 25°C . Studiile au fost efectuate în intervalul de pH de 2-14.

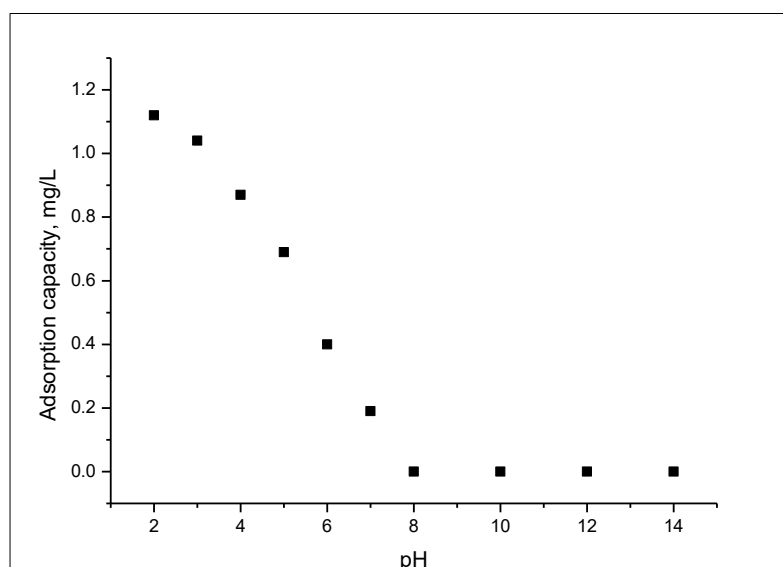
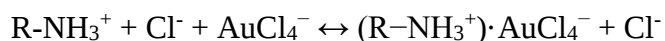


Figura 15. Efectul pH-ului asupra procesului de adsorbție a Au(III)

Datele indică faptul că odată cu creșterea pH-ului capacitatea de adsorbție a materialului scade, astfel încât procesul de adsorbție decurge cu rezultate bune la $\text{pH} < 4$. La pH mai mare, scăderea capacității de adsorbție este drastică, ajungând ca la $\text{pH} > 8$, materialul să adsorbă foarte puțin. La pH scăzut, când pH-ul soluției a fost controlat de HCl cantitatea de clorură din soluție este suficient de crescută pentru a putea favoriza formarea speciilor cloro-anionice de aur care vor fi adsorbite de grupările aminice protonate ale aminoacidului L-glutamic. Mai mult, protonarea

grupării aminice prezente în materialul studiat induce o atracție electrostatică asupra complexului anionic al aurului (III), crescând numărul legăturilor libere disponibile legării ionului metalic. În cazul soluțiilor acide mecanismul de adsorbție a Au(III) pe Amberlite XAD7-acid glutamic se presupune a fi o atracție electrostatică, dar și un posibil schimb ionic. În prezența ionilor clorură interacțiunile dintre ionul metalic și centrul activi pot fi prezentate astfel:



La pH>4, scade capacitatea de adsorbție datorită faptului că numărul speciilor adsorbabile este mult mai scăzut, existând mai puțini ioni clorură liberi.

Rezultatele obținute indică faptul că adsorbția Au(III) decurge cu capacitate de adsorbție mare doar în intervalul de pH 1 - 4.

Datele de literatură confirmă faptul că recuperarea aurului (III) se realizează cu eficiență bună la pH-uri scăzute, fiind un parametru important

Influența timpului de contact asupra procesului de adsorbție a Au (III) pe materialul de tip AmberliteXAD7-acid glutamic, la trei temperaturi distincte este prezentat în figura 16.

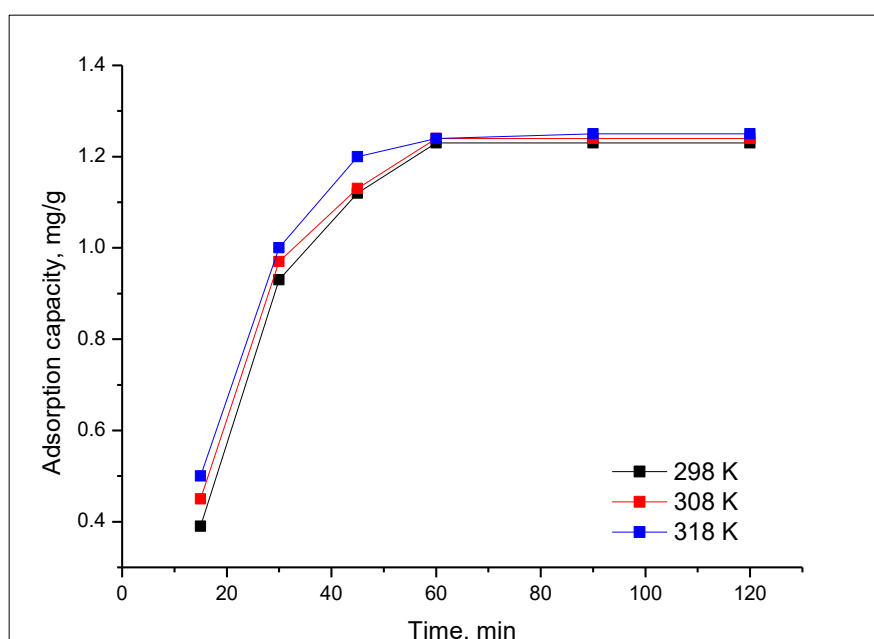


Figura 16. Influența timpului de contact și a temperaturii asupra procesului de adsorbție a Au (III)

Din figura 16 se observă că a crescut capacitatea de adsorbție a materialului odată cu creșterea timpului de contact până la un timp de 60 de minute, după care a rămas constantă atingându-se echilibrul. După un timp de 60 de minute, cea mai mare cantitate de aur este adsorbită, capacitatea de adsorbție fiind $\sim 1,2 \text{ mg Au (III)/g}$.

Se observă de asemenea că temperatura influențează pozitiv procesul de adsorbție, dar nesemnificativ. Odată cu creșterea temperaturii, capacitatea de adsorbție a materialului crește, dar din punct de vedere economic nu este rentabil acest lucru. În continuare, studiile s-au realizat la temperatura de 298 K și la un timp de contact de 60 minute.

Performanța materialului poate fi atribuită suprafeței de contact mare, necesară proceselor de adsorbție.

Influența concentrației inițiale a soluției de Au(III) asupra procesului de adsorbție este prezentat în figura 17.

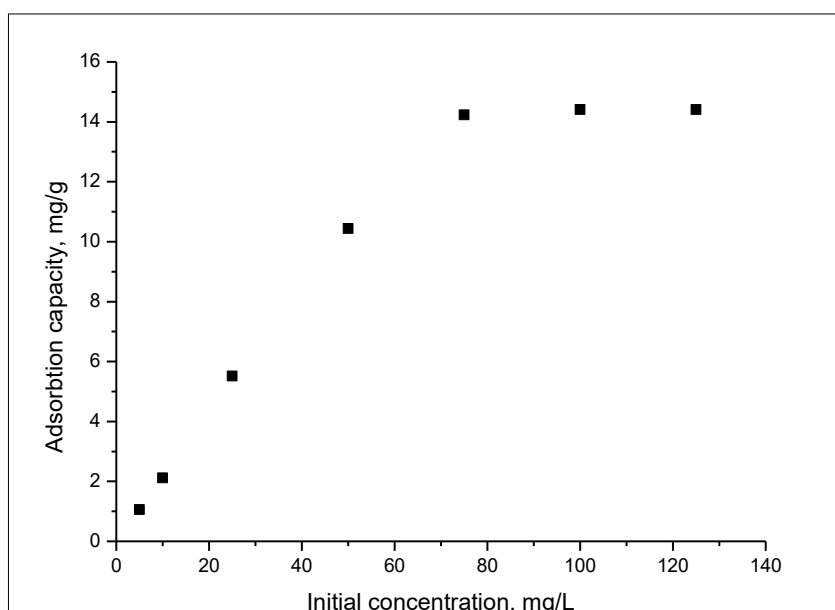


Figura 17. Influența concentrației inițiale asupra procesului de adsorbție a Au(III)

Rezultatele demonstrează că odată cu creșterea concentrației inițiale a Au(III) în soluție, crește capacitatea de adsorbție a materialului până în momentul în care materialul se saturează, capacitatea de adsorbție rămânând constantă. Astfel, capacitatea maximă de adsorbție a materialului este de $14,23 \text{ mg Au (III)/g}$, pentru o concentrația inițială a Au(III) de $\sim 75 \text{ mg Au(III)/L}$.

Pentru a descrie mecanismul de adsorbție a Au (III) pe materialul Amberlite XAD7-acid glutamic acid au fost utilizate modele Freudlich, Langmuir și Sips.

Izoterma Langmuir se aplică pentru adsorbții pe suprafețe omogene. Expresia neliniară a ecuației izotermei Langmuir poate fi exprimată astfel:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_f}{1 + K_L C_f}$$

unde:

q_e – capacitatea maximă de adsorbție (mg/g);

C_f – concentrația finală de chilbrua Au(III) în soluție (mg/L);

$q_{\max}$ – capacitatea maximă de adsorbție Langmuir (mg/g);

K_L – constantă Langmuir.

Izoterma modelului Freundlich poate fi aplicată pentru suprafețele heterogene de adsorbție. Forma neliniară a ecuației izotermei Freundlich este:

$$q_e = K_F C_f^{1/n_f}$$

unde:

q_e - capacitatea maximă de adsorbție (mg/g);

C_f - concentrația finală de chilbrua Au(III) în soluție (mg/g);

K_F și n_f – constantele caracteristice care pot fi legate de capacitatea relativă de adsorbție a adsorbantului și de intensitatea adsorbției.

Izoterma modelului Sips este o formă combinată dintre cele două modele prezentate anterior. Forma neliniară a acestuia este următoarea:

$$q_e = \frac{q_s K_S C_e^{1/n_s}}{1 + K_S C_e^{1/n_s}}$$

unde:

q_s - capacitatea maximă de adsorbție (mg/g);

K_S – constant legată de capacitatea de adsorbție a adsorbantului;

n_s – factor de eterogenitate a adsorbantului.

Datele experimentale, fitate utilizând ecuațiile de mai sus sunt prezentate în figura 18, iar parametri specifici izotermelor studiate în Tabelul 3.

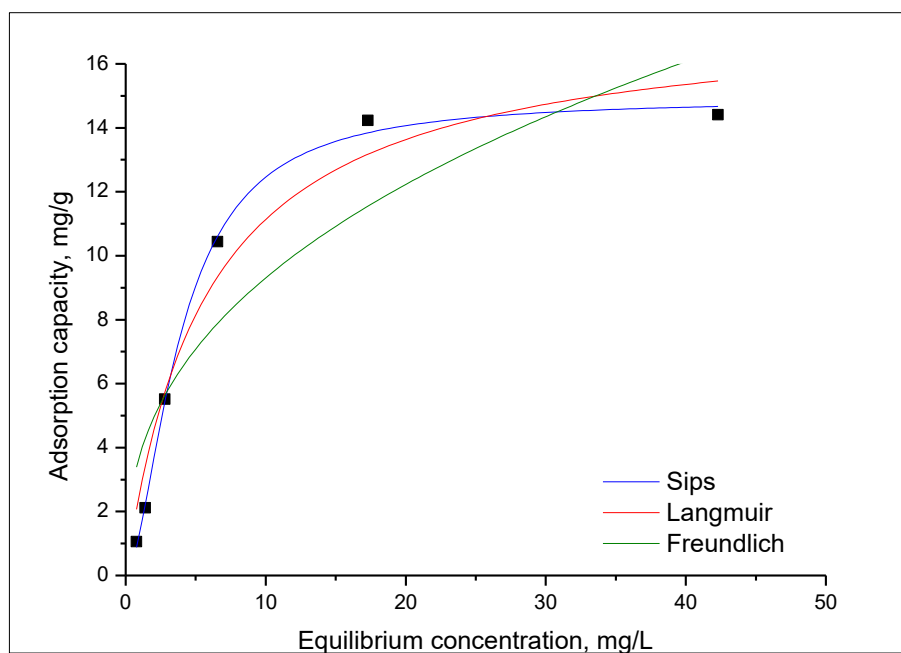


Figura 18. Izotermele de adsorbție a Au (III)

Tabelul 3. Parametrii izotermelor de adsorbție a Au (III) pe material funcționalizat Amberlite XAD 7 cu acid glutamic

	Parameteri	XAD7- acid glutamic
Valori experimentale		
	$q_{m,exp}$ (mg/g)	14,23
Modelul izotermei		
Langmuir	q_L (mg/g)	17,6
	K_L (L/mg)	0,17296
	R^2	0,9557
Freundlich	K_F (mg/g)	3,75672
	$1/n_F$	0,39401
	R^2	0,8004
Sips	q_s (mg/g)	14,9
	K_s	0,3188
	$1/n_s$	-0,71336
	R^2	0,9972

Datele experimentale au fost prelucrate utilizând regresia nonliniară, cu ajutorul programului OriginPro 8.

Se observă că cel mai mare coeficient de regresie, R^2 , aparține modelului Sips (0,9972) spre deosebire de modelul Langmuir (0,9557) și modelul Freudlich (0,8004). Astfel, putem afirma că procesul de adsorbție a Au (III) pe Amberlite XAD7-acid glutamic este descris de modelul Sips. De asemenea, se observă că materialul studiat are o capacitate maximă de adsorbție obținută experimental de 14,23 mg Au (III)/g, iar capacitatea stabilită teoretic în urma fitării datelor experimentale, utilizând modelul Sips este 14,9, valoare foarte apropiată de valoarea experimentală, fiind o confirmare în plus că acest model descrie cel mai bine procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul studiat. Aceste rezultate ne dau informații despre faptul că adsorbția Au (III) pe Amberlite XAD7-acid glutamic acid este un proces eterogen, deoarece coeficientul $n_s > 1$.

În comparație cu alte materiale cu proprietati adsorbante, materialul studiat prezintă o capacitate de adsorbție bună, spre deosebire de nanomer TiO_2 imobilizată pe silicagel a cărui capacitate maximă este de 3,56 mg Au (III)/g sau a 2-mercaptobenzothiazole depus pe silicagel a cărui capacitate este 4,5 mg Au (III)/g, 2-mercaptobenzothiazole depus pe silicagel ca adsorbant selectiv pentru preconcentrarea aurului, platinei și paladiu.

Cinetica procesului de adsorbție a aurului (III) pe Amberlite XAD7-acid glutamic a fost studiată, utilizând-se două ecuații cinetice care ar putea descrie procesul și anume: ecuația cinetică pseudo-ordin-unu propus de Lagergren și ecuația cinetică pseudo-ordin-doi.

Ecuația de pseudo-ordin-unu poate fi exprimată astfel:

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$$

unde:

q_e și q_t – cantitățile de aur adsorbite de Au (III) pe unitatea de masa de Amberlite XAD7-

acid glutamic la echilibru și timpul t ;

k_1 – constantă pentru adsorbția de pseudo-ordin-unu.

q_t la diferiți timpi poate fi determinat pe baza ecuațiilor de adsorbție de pseudo-ordin-unu prin integrare:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Modelul cinetic pseudo-ordin-doi poate fi prezentat cu următoarea ecuație:

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$$

unde:

k_2 – constanta adsorbției de pseudo-ordin-doi.

Prin liniarizarea acestei ecuații se obține:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Pentru modelarea datelor experimentale se utilizează formele liniare ale celor două modele. Constanta de viteză pentru modelul pseudo-ordin-unu se determină din reprezentarea liniară a $\ln(q_e - q_t)$ funcție de timp, iar constanta de viteză pentru modelul pseudo-ordin-doi este estimată din reprezentarea liniară a t/q_t funcție de timp.

Funcție de valorile constantelor și ale coeficienților de regresie (R^2) obținuți, se poate stabili modelul cinetic care descrie cel mai bine procesul de adsorbție.

Modele cinetice rezultate, la cele trei temperaturi, sunt prezentate în figura 19, iar valorile parametrilor cinetici sunt prezentați în tabelul 4.

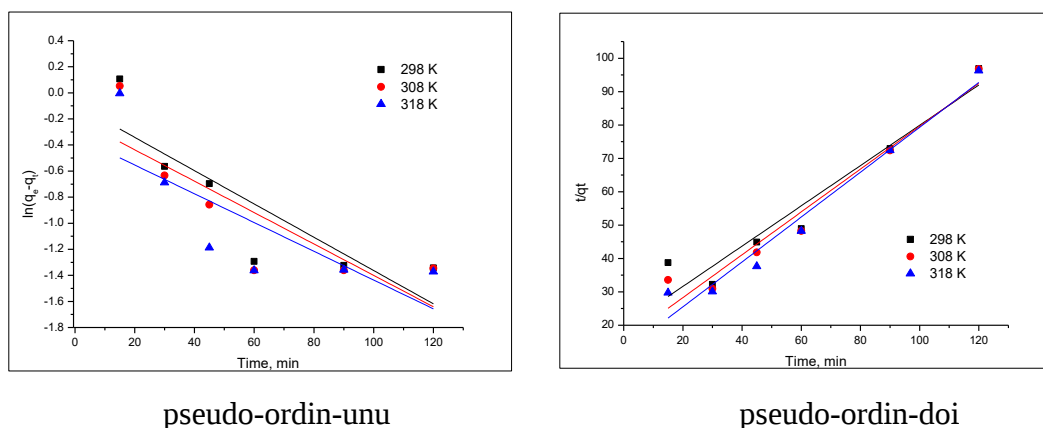


Figura 19. Mecanismul cinetic al procesului de adsorbție a Au (III) pe Amberlite XAD 7-acid glutamic

Tabelul 4. Comparație între constantele și valorile experimentale pentru cinetica pseudo-ordin-unu și pseudo-ordin-doi

Temperatu re (K)	Pseudo-first-order kinetics				Pseudo-second-order kinetics			
	q_e (exp) (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	q_e (cal) (mg/g)	R^2	q_e (exp) (mg/g)	k_2 (g/mg min)	q_e (cal) (mg/g)	R^2
298	14,2 3	0,004 7	5,45 2	0,7 626	14, 23	36,74	11,8 2	0,9 309
308	14,2 4	0,006 1	5,24 7	0,7 125	14, 24	41,93	12,2 5	0,9 561
318	14,2 5	0,006 9	5,24 8	0,6 372	14, 25	47,46	12,2 5	0,9 68

În cazul modelului cinetic de pseudo-ordin-unu, apar valori foarte diferite între capacitatea de adsorbție calculată (~ 5 mg/g), spre deosebire de cea determinată experimental (~ 14 mg/g).

Pornind de la valoarea coeficientului de regresie R^2 se poate afirma că procesul de adsorbție a Au(III) pe Amberlite XAD7- acid glutamic se comportă din punct de vedere cinetic, asemănător modelului cinetic de pseudo-ordin-doi ($R^2 > 0,93$).

Valoarea energiei de activare (E_a) poate da informații despre natura procesului de adsorbție și anume: fizic sau chimic.

Din reprezentarea grafică $\ln k_2 = f(1/T)$ se determina $-E_a/R$ (figura 20).

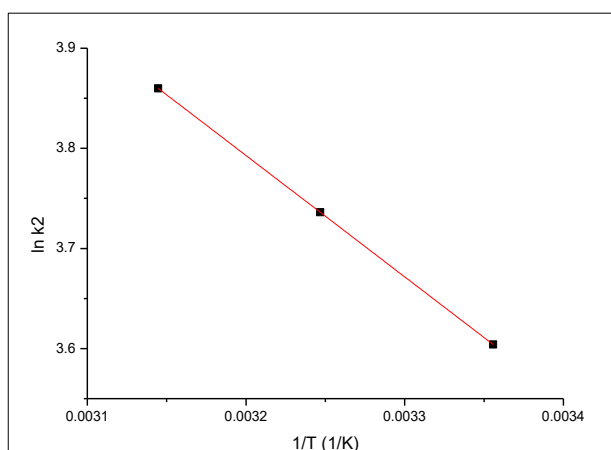


Figura 20. Dependența între $\ln k_2$ și $1/T$ pentru materialul Amberlite XAD 7-acid glutamic

Pe baza datelor experimentale s-a calculat energia de activare, aceasta fiind 10.077,56 kJ/mol, coeficientul de regresie fiind $R^2=1$. Deoarece energia de activare este mai mare de 4,2 kJ/mol, procesul de adsorbție este de natura fizico-chimică, forțele de atracție fiind mai mult de natură chimică, decât fizică.

Efectul temperaturii asupra procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul Amberlite XAD7-acid glutamic a fost prezentat anterior. Deoarece odată cu creșterea temperaturii, crește capacitatea de adsorbție a materialului, putem afirma că procesul este endoterm. S-au calculat parametri termodinamici specifici și anume: energia liberă (ΔG^0), entalpia liberă (ΔH^0) și entropia liberă (ΔS^0) cu următoarele relații:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e}$$

$$\log K_d = \frac{\Delta S^0}{2.3 R} - \frac{\Delta H^0}{2.303 RT}$$

unde:

R – constanta generală a gazelor,

K_c – constanta de echilibru,

T - temperatura (K).

Parametri termodinamici în cazul adsorbției Au(III) pe materialul obținut au fost determinați din panta drepte și ordonata la origine a reprezentării liniare a $\ln K_d$ funcție de $1/T$ (figura 21). Valorile lui ΔG^0 , ΔH^0 și ΔS^0 sunt prezentate în tabelul 5.

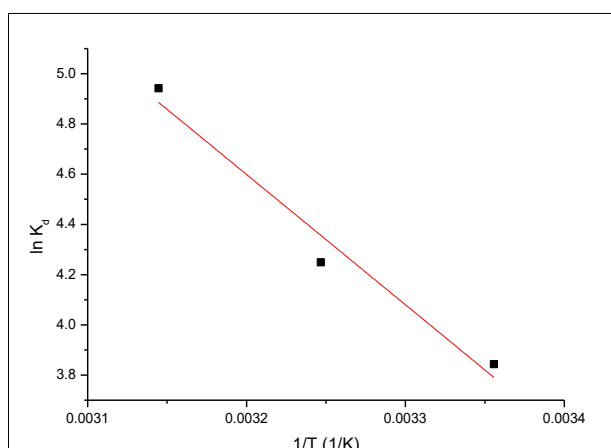


Figure 21. Graficul Van't Hoff pentru adsorbția Au (III) pe Amberlite XAD7-acid glutamic

Tabelul 5. Parametrii termodinamici ai procesului de adsorbție a Au (III) pe Amberlite XAD7-acid glutamic

T (K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)	ΔG^0 (kJ/mol)	R^2
298	15,43	55,8	-1,22	0,9718
308			-1,77	
318			-2,33	

Valorile negative ale energiei libere Gibbs (ΔG^0) și valorile pozitive ale entalpiei standard (ΔH^0) indică faptul că adsorbția Au(III) pe material este un proces spontan și endoterm.

Faptul că odată cu creșterea temperaturii, energia liberă scade, indică existența unei forțe motrice mici, ceea ce confirmă faptul că procesul nu este influențat de temperatură, capacitatea de adsorbție fiind asemănătoare, indiferent de temperatură.

Valoarea pozitivă a entropiei standard (ΔS^0) indică o descreștere a spațiilor libere la interfața solid-lichid în timpul adsorbției Au(III) pe material și de asemenea sugerează faptul că sistemul prezintă o adsorbție dezordonată. Entalpia liberă fiind mai mică de 80 kJ/mol putem afirma că procesul de adsorbție studiat este un proces fizico-chimic.

Analiza termogravimetrică în atmosferă controlată și în aer, a materialului utilizat pentru adsorbția Au (III) din soluții diluate reziduale, este prezentată în figura 22.

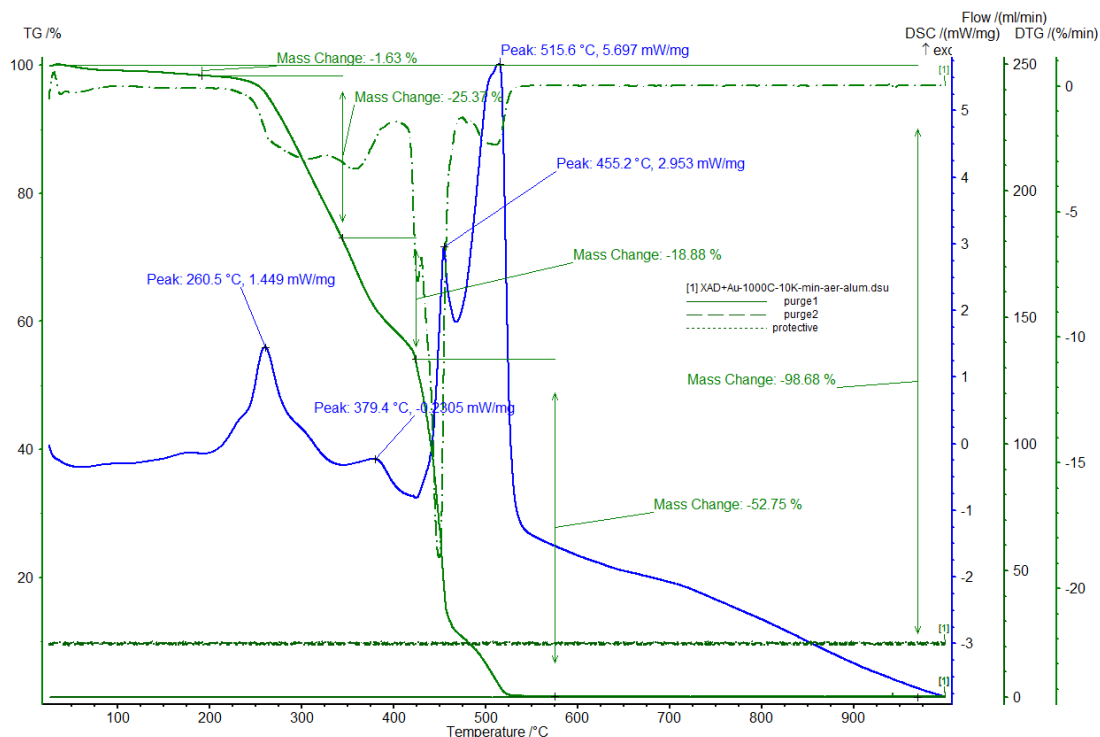


Figura 22. Analiza termogravimetrică în atmosfera de aer a materialului epuizat

Din termogramă se observă că procesul de descompunere are loc în mai multe etape. Prima etapă de descompunere, între 200 și 350°C are loc pierderea de masă de aproximativ 25% și se observă și un proces exoterm, atribuit probabil descompunerii aminoacidului. Descompunerea substratului polimeric în aer are loc între 350 și 550°C, cu o pierdere de masă de peste 70%. Acest proces este exoterm, complex, cu mai multe etape care se suprapun. Reziduul final reprezintă aproximativ 1,3% din masa inițială de probă. Acest reziduu corespunde masei de cenușă și aur.

În urma acestei analize s-a stabilit ca materialul este stabil până la 200 °C. Tratamentul termic al materialului epuizat trebuie să se efectueze în atmosferă controlată de aer, la temperatura de 600°C. Încălzirea probei trebuie realizată timp de 240 minute pentru obținerea aurului metalic și îndepărtarea materiei organice.

Proba obținută după descompunere a fost caracterizată prin microscopie electronică de baleiaj, SEM (figura 23) și prin dispersie de radiație X (EDX) (figura 24).

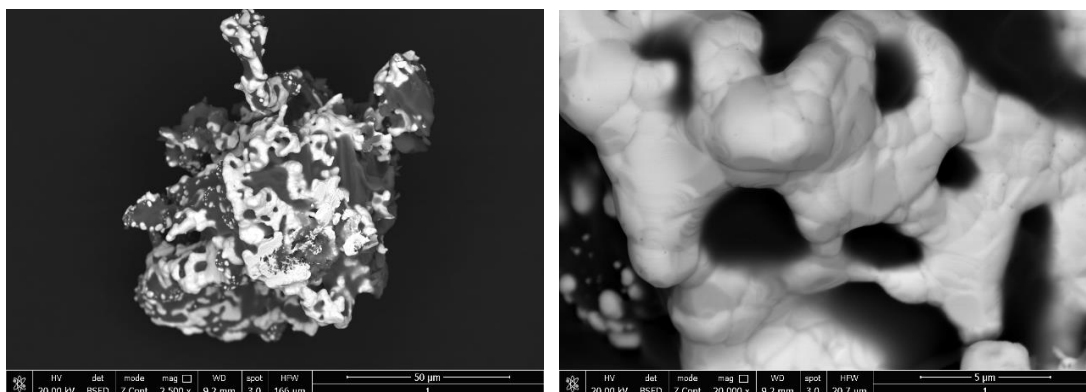


Figura 23. Microscopie electronică de baleiaj, SEM

Imaginile obținute prin microscopie electronică de baleiaj SEM oferă informații despre morfologia particulelor și distribuția particulelor de aur în masa de cenușă. Se observă o relativă uniformitate a distribuției aurului.

Proba a fost analizată și prin dispersie de radiație X (EDX) (figura 24), iar compoziția chimică este prezentată în tabelul 6.

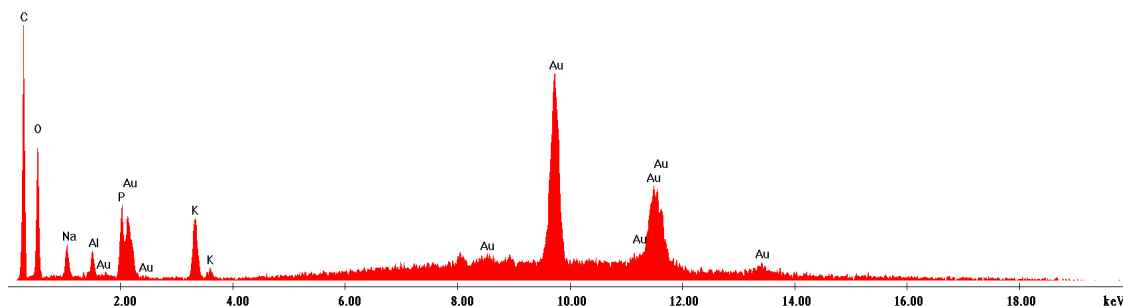


Figura 24. Analiza dispersiei de energie de raze X (EDX)

Pe baza dispersiei de energie de raze X, EDX se pune în evidență prezența aurului în cenușa rezultată după descompunerea materialului epuizat. Elementele prezente în compoziție alături de aur sunt elemente specifice cenușii.

Din datele prezentate se poate concluziona că aurul poate fi recuperat din materialul epuizat.

Tabelul 6. Compoziția chimică

Elem	Wt. %	At %	K-Ratio

C K	23.18	35.95	0.0515
O K	39.20	45.64	0.0682
NaK	8.59	6.96	0.0168
SiK	1.10	0.73	0.0042
P K	9.02	5.43	0.0413
K K	9.19	4.38	0.0503
AuL	9.72	0.92	0.0782
Total	100.00	100.00	

Datele obținute în cadrul acestui proiect au fost publicate în revista indexată ISI:

Maria Mihăilescu, Adina Negrea, Mihaela Ciopec, Corneliu Davidescu, Petru Negrea, Narcis Duteanu, Gerlinde Rusu. Gold (III) adsorption from dilute waste solutions onto Amberlite XAD7 resin modified with L-glutamic acid, Scientific Reports, 9, Nature, 2019, ISSN: 0028-0836, DOI: 10.1038/s41598-019-45249-1 (IF = 3.998).

- **Noi materiale cu proprietăți antimicrobiale**

Producția de noi materiale cu proprietăți antibacteriene este foarte importantă datorită bacteriilor cu rezistență ridicată la antibioticele existente. În cadrul acestui studiu s-au obținut materiale cu proprietăți antibacteriene, folosind procesul de adsorbție a ionilor de aur pe materialul de tip Amberlite XAD7 - acid-L-glutamic. Pentru a testa activitatea antibacterială a acestui material, a fost necesară cunoașterea comportamentului microbiologic al Au (III), prin efectuarea mai multor teste de toxicitate. Materialul sintetizat a prezentat o activitate antibacteriană bună împotriva unui spectru larg de bacterii heterotrofe, colectate din râul Bega. Aceste studii au fost efectuate pentru a găsi o nouă aplicație ale acestor materiale precum vopselele utilizate ca agenți antibacterieni în spitale și pentru uz casnic.

Efectul toxic al materialelor cu aur asupra organismelor vii depinde de disponibilitatea materialelor. Biodisponibilitatea particulelor de aur este determinată de adsorbție, care depinde de mărimea particulelor și de sarcina superficială. Dacă materialele prezintă o bună biodisponibilitate, ele pot induce și efecte teratogene.

În majoritatea cazurilor, testele de toxicitate ale diferitelor materiale sunt realizate folosind testul in vivo asupra culturilor de celule. Astfel, scopul acestui studiu a fost de a determina concentrația minimă la care ionii de aur devin toxici pentru culturile bacteriene. Pe baza acestor rezultate, aceeași cantitate de aur a fost adsorbită pe suprafața Amberlite XAD7 funcționalizată cu acid L-glutamic, conducând la material nou (MD7-G-Au).

Pentru stabilirea comportamentului microbiologic al Au (III), s-au efectuat teste de toxicitate folosind soluții de Au (III) cu concentrații de 50 mg/L; 33 mg/L; 25 mg/L; 10 mg/L; 5 mg/L și 2,5 mg/L obținute prin diluarea unei soluții stoc conținând 100 mg Au (III)/L.

Au fost efectuate teste de toxicitate pe culturi de bacterii heterotrofe obținute din râul Bega. Culturile de bacterii au fost obținute pe un mediu solid de creștere neselectiv - Plate Count Agar, realizând două tipuri de culturi: culturi de testare (3 repetări) - folosind soluții de testare cu conținut de aur și culturi de control - fără soluție de testare. Metoda de inoculare a fost realizată prin încorporare în mediul de creștere Plate Count Agar, în cutii Petri sterile, care au fost incubate la 303 K timp de 48 de ore. În cutiile Petri sterile s-au introdus 1 mL de soluție de testat, 1 mL de inocul bacterian și 10 mL de mediu de creștere Plate Count Agar. În culturile martor, în locul soluției testate, s-a utilizat 1 ml de apă distilată sterilă.

Pentru a prepara materialul polimeric cu conținut de ioni de aur utilizat în timpul testelor antibacteriene, rășina Amberlite XAD7 (Sigma-Aldrich, Merck) a fost utilizată ca suport solid. O cantitate bine cunoscută de rășină polimerică a fost funcționalizată cu acid L - glutamic (Merck, Germania) care acționează ca agent de

extracție. O cantitate adecvată de extractant a fost dizolvată în apă distilată și amestecată cu suport în suportul rațional: extractant - 10: 1. Acest amestec a fost ținut în contact timp de 24 ore la 298 K, filtrat și uscat în cuptor la 323 K timp de 24 ore. Mai mult, această rășină funcționalizată a fost utilizată pentru recuperarea aurului din băile cianurice cu o concentrație inițială de aur de 2 g/L, matricea de cianură fiind distrusă cu apă regală. Pentru a determina cantitatea de aur care poate fi încărcată pe suprafața Amberlite XAD7 – acid L-glutamic (MD7-G), a fost urmărită eficiența procesului de adsorbție a ionilor de aur pe suprafața sa. Pentru aceasta, concentrația inițială de aur variază în intervalul 2,5 mg Au (III)/L și 150 mg Au (III)/L. Procesul de adsorbție a fost efectuat la pH 4, într-un agitator termostatat la 298 K și 200 rpm, timp de 2 ore.

În probe, după filtrare, concentrația reziduală de Au (III) a fost determinată prin spectroscopie de adsorbție atomică, utilizând spectrofotometrul de adsorbție atomică, Varian SpectrAA 280 FS.

Materialul obținut a fost caracterizat prin spectroscopie EDX și microscopie electronică cu baleiaj (SEM).

Reținerea ionilor de aur la suprafața materialului este un factor important pentru procesele de adsorbție, de aceea este important să se determine pZc. Pentru aceste studii s-au utilizat soluții de NaCl 0,1 M, variind pH-ul în intervalul 1-14, folosind soluții tampon. Astfel, peste 0,1 g material MD7-G s-au adăugat 25 ml de NaCl și s-a menținut în contact timp de 1 oră, într-o baie de apă Julabo SW23, la 298 K.

pH-ul soluției a fost determinat folosind pH-metrul Mettler Toledo-SevenCompact™ S210.

În timpul analizei microbiologice, s-au efectuat teste de toxicitate prin utilizarea soluțiilor cu concentrații diferite de Au (III) (de la 2,5 la 100 mg Au (III)/L).

Au fost efectuate determinări privind activitatea antibacteriană a materialului MD7-G-Au pe culturi de bacterii heterotrofe obținute din râul Bega. Culturile de bacterii au fost realizate pe mediu solid de creștere neselectiv - Agar, realizând două tipuri de culturi: culturi testate (3 repetări) - cu material MD7-G-Au cu 100 mg Au (III) / L și culturi martor - fără material MD7-G-Au.

Metoda de inoculare a fost realizată prin încorporarea în mediul de creștere Plate Count Agar, în cutii Petri sterile, care au fost incubate la 303 K timp de 48 de ore. În cutiile Petri sterile s-au introdus 1 mL de inocul bacterian și 10 mL de mediu de creștere Agar Plate Count.

Au fost pregătite trei tipuri de culturi de testare:

1 - conținând granule de polimer cu 0,25% Au (III) plasate în cinci zone pe mediul de creștere Agar Count Plate;

2 - conținând soluții de aur cu un conținut diferit de aur (de la 2,5 la 100 mg Au (III) / L) amestecate cu 1 mL de inocul bacterian și 10 ml de mediu de creștere Agar Plate Count'

3 - reprezentând culturile martor - în vasele Petri sterile a fost plasat 1 mL de inocul bacterian și 10 mL de mediu de creștere Plate Count Agar.

În prima etapă, a fost determinată concentrația minimă pentru care aurul devine toxic pentru culturile bacteriene.

După 48 de ore de incubație, s-a observat o creștere foarte bună a bacteriilor pentru cultura martor. În culturile testate, s-a observat creșterea bacteriilor la concentrații de 2,5 mg Au (III)/L și 5 mg Au (III)/L. Începând cu 10 mg Au (III)/L, nu s-a observat creșterea bacteriilor.

Pentru materialele cu proprietăți adsorbante bune, cunoașterea proprietăților acido-bazice are un rol important în utilizarea lor. Astfel, atunci când ionii H^+ / OH^- pot determina potențialul la interfață, acesta poate fi exprimat ca un punct de încărcare electrică zero, în termeni de pH. Putem afirma că materialul pZc este valoarea pH-ului la care suprafața materialului are o sarcină netă. A fost efectuată determinarea pZc prin metoda echilibrului. Pentru orice valoare inițială a pH-ului, în intervalul 1-14, materialul are capacitate de tamponare.

În intervalul inițial pH, 4-8, pH-ul final rămâne constant, ceea ce ne permite să afirmăm că pZc material este 4. Domeniul pH 4-8 poate fi considerat domeniul de echilibru pentru material. Materialul adsorbant produs are un interval pZc de la 4 la 8, care permite utilizarea acestui material în procesele de adsorbție la pH 4-8. Pentru această valoare a pH-ului, atât speciile cationice, cât și cele anionice se pot adsorbi pe suprafața materialului. Pentru valorile pH-ului sub cel pZc, suprafața materialului va fi încărcată pozitiv datorită protonilor H^+ adsorbiți, favorizând adsorbția speciilor anionice. Pentru valori ale pH-ului peste pZc, suprafața materialului va fi încărcată negativ datorită ionilor de hidroxil adsorbiți OH^- , favorizând adsorbția speciilor cationice.

Datorită efectului său antibacterian și antimicrobian, cantitatea de aur existentă în mediile biologice este foarte importantă. Cu cât este mai mare cantitatea de aur, cu atât sunt mai multe beneficii în ceea ce privește distrugerea bacteriilor.

Se poate vedea că odată cu creșterea concentrației de aur în soluție crește încărcarea cu ioni de aur pe suprafața materialului sintetizat MD7-G, sporind eficiența sa de reținere a aurului. Cu toate acestea, peste 100 mg de Au (III)/L, eficiența

materialului scade, astfel încât pentru studii ulterioare privind comportamentul cu efect antibacterian au fost utilizate materiale dopate cu aur, obținute pentru o eficiență maximă.

Pentru analiza morfologică și elementară a MD7-G-Au sub formă de pulbere, s-a folosit metoda de microscopie electronică de scanare, SEM și spectroscopia cu raze X cu dispersie energetică, EDX.

Analiza a fost efectuată pentru a demonstra prezența particulelor de aur în materialul sintetizat.

Din datele obținute se poate observa prezența aurului pe suprafața materialului MD7-G-Au.

Din spectrul FT-IR s-a observat că în jurul lungimilor de undă de 1469 și 1389 cm^{-1} apar vibrații specifice grupului CH alifatic, iar la 1700, 1200 și 1300 și la 1100 cm^{-1} , vibrații specifice legătura C = O. Toate aceste vibrații fiind specifice suportului Amberlite XAD7, majoritatea fiind puternice.

De asemenea, se observă că în jurul numărului de undă 1500-1600 cm^{-1} vibrații specifice grupelor NH_2 din moleculele, care pun în evidență funcționalizarea suportului polimeric cu grupările specifice aminoacizilor. Se poate observa că în jur de 1600 cm^{-1} și 3400 cm^{-1} sunt vibrații specifice particulelor de Au (III).

Luând în considerare necesitatea de a produce noi produse antimicrobiene (de exemplu coloranți ușor de utilizat în spitale) a fost testat efectul antimicrobian al materialului produs MD7-G-Au. În timpul acestor teste, în culturile bacteriene au fost plasate materialele MD7-G-Au cu conținut diferit de aur. Analizând datele experimentale obținute, s-a observat că materialul MD7-G-Au devine toxic pentru culturile bacteriene atunci când proba testată conține 0,25% Au (III). Datele experimentale obținute pentru cultura de tip 1 test, în care materialul MD7-G-Au cu 0,25% Au (III) care a fost plasat în cinci zone pe mediul de creștere Agar Plate Count și cultura de test de tip 2, MD7-G -Au material cu 0,25% Au (III) a fost amestecat cu 1 ml de inocul bacterian și sunt prezentați 10 ml de mediu de creștere Agar Plate Count.

După 48 de ore de incubație, s-a observat o creștere foarte bună a bacteriilor în cultura martor. În cultura de testare de tip 1, creșterea bacteriilor a fost observată doar în zona marginală a mediului de creștere unde nu există materialul MD7-G-Au. În cultura test de tip 2, nu s-a observat creșterea bacteriilor.

În cultura de testare de tip 1, toate zonele cu material MD7-G-Au cu 0,25% Au (III) sunt inhibitoare pentru dezvoltarea bacteriilor. În cultura de testare de tip 2, unde materialul MD7-G-Au cu 0,25% Au (III) sunt distribuite uniform în mediul de creștere, există o inhibiție generală a creșterii bacteriilor.

Concluzii

Studiul a dovedit efectul antibacterian al particulelor de aur aflate în soluțiile care conțin ioni Au (III) și, de asemenea, în cazul particulelor de aur încărcate pe rășina Amberlite XAD7 funcționalizată cu acid L-glutamic. Pe baza datelor experimentale s-a dovedit că nu se observă nicio creștere bacteriană atunci când concentrația de aur în soluție este de 10 mg Au (III)/L. Când s-a utilizat materialul MD7-G-Au, efectul antibacterian a fost evident atunci când concentrația de aur a avut o valoare de 0,25% Au (III).

Efectul antibacterian al particulelor de aur se poate datora prezenței ionilor de aur pe suprafața rășinii polimerice, precum și a prezenței acidului L - glutamic. Pe baza datelor experimentale obținute, se poate concluziona că materialul MD7-G-Au poate fi utilizat la producerea diferitelor materiale utilizate în construcția clădirilor inteligente adaptabile la schimbările climatice.

Datele obținute în cadrul acestui proiect au fost publicate în revista indexată ISI:

Maria Mihailescu, Petru Negrea, Narcis Duteanu, Adina Negrea, Mihaela Ciopec, Vasile Gherman, Ramona Buzatu, Marilena Motoc, From the Complex Process of Gold Ions Recovery in New Antimicrobial Product, Revista de Chimie, 2019, 70, nr. 3 (IF = 1.755).