

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI”
DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului**

**BIOADITIVI PE BAZĂ DE POLIZAHARIDE
MODIFICATE SAU NATIVE**

Rezumatul tezei de doctorat

**Conducător de doctorat:
Prof. dr. ing. Elena Bobu**

**Doctorand:
Chimist Asandei (Cazan) Elena-Doina**

IAȘI-2013

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **31 octombrie 2013** la ora **11⁰⁰**, în **Sala de Consiliu** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul Mangeron nr. 71A - Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"Bioaditivi pe bază de polizaharide modificate sau native"

elaborată de doamna / domnul **ASANDEI (CAZAN) ELENA-DOINA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Teodor Măluțan
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | președinte |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Elena Bobu
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Dr. chim. Oana Petreuş C. P. I
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași | referent oficial |
| 4. Conf. univ.dr. chim. Dumitru Bulgariu
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași | referent oficial |
| 5. Prof. univ. dr. ing. Valentin Popa
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | referent oficial |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,
Prof.univ.dr.ing.**ION GIURMA**



Secretar universitate,
Cristina
Ing.Cristina Nagiț

Conducătorului științific, Doamnei Profesor Dr. Ing. Elena Bobu, cele mai alese mulțumiri pentru înțelegerea, îndrumările și înaltul profesionalism dovedit pe toată perioada studiilor și profunda mea recunoștință pentru răbdarea și ajutorul acordat în elaborarea tezei de doctorat.

Calde mulțumiri d-nei Șef lucr. dr. chim. Laura Bulgariu pentru sprijinul total și constant acordat în analizele și interpretările în cazul adsorbției metalelor grele pe chitosan.

Calde mulțumiri d-nei Prof.dr. Viorica Dulman, de la Universitatea "Al. I. Cuza", Facultatea de Chimie pentru ajutorul acordat în analizele și interpretările în cazul adsorbției coloranților pe chitosan.

Pentru studiile și interpretările reologice sincere mulțumiri d-nei Conf.dr.ing. Anca Ionela Moise.

Pentru analizele și interpretarea termogravimetrică mulțumiri d-nei Conf. dr. ing. Gabriela Lisa.

Sincere mulțumiri d-nei Șef lucr. dr. chim. Gabriela Antoaneta Apostolescu și d-nei Dr. chim. Maria-Cristina Popescu pentru ajutorul acordat în realizarea și interpretarea spectrelor FTIR.

Și nu în ultimul rând sincere mulțumiri pentru sprijinul acordat d-nei C. P. III Dr. chim. Luminița Marin de la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" în analiza și interpretarea probelor prin microscopie în lumină polarizată.

Mulțumiri colegilor, personalului didactic din cadrul Colectivului de Cercetare Ingineria Fabricației Hârtiei și tuturor colaboratorilor pentru sprijinul acordat.

Familiei, recunoștință pentru înțelegerea și permanenta susținere pe parcursul elaborării acestei lucrări.

CUPRINS

1. Stadiul actual al cercetării în domeniul bioaditivilor pe bază de polizaharide modificate sau native.....	6
1.1 Bioaditivi convenționali pe bază de polizaharide.....	6
1.1.1 Definirea bioaditivilor.....	6
1.1.2 Amidonul și derivați de amidon.....	7
1.1.2.1 Amidon nativ.....	7
1.1.2.2 Amidon oxidat.....	12
1.1.2.3 Eterii și esterii amidonului.....	15
1.1.2.4 Limite și dezavantaje ale derivaților de amidon.....	22
1.1.3 Derivați de celuloză.....	23
1.1.3.1 Aspecte generale.....	23
1.1.3.2 Derivați obținuți prin reacții de substituție.....	24
1.1.3.3 Limite și dezavantaje ale derivaților de celuloză.....	34
1.2 Bioaditivi neconvenționali pe bază de chitosan.....	34
1.2.1 Chitosanul – un biopolimer multifuncțional.....	34
1.2.1.1 Originea și obținerea chitosanului.....	34
1.2.1.2 Structura și proprietățile chitosanului.....	35
1.2.2 Reacții de modificare a chitosanului pentru aplicații specifice.....	39
1.2.2.1 Modificarea grupelor funcționale ale chitosanului.....	40
1.2.2.2 Copolimerizarea chitosanului prin grefare.....	43
1.2.2.3 Modificarea chitosanului prin conjugarea liganzilor.....	46
1.2.3 Aplicații ale chitosanului și derivaților de chitosan.....	47
1.2.3.1 Medicină și produse farmaceutice.....	48
1.2.3.2 Produse cosmetice.....	51
1.2.3.3 Agricultură, industria alimentară, biotehnologii.....	52
1.2.3.4 Fabricarea și înnobilarea hârtiei.....	53
1.2.3.5 Purificarea apelor contaminate cu poluanți toxici.....	55
1.2.4 Concluzii.....	63
2. Obiectivele cercetării, materiale, metode și tehnici analitice.....	66
2.1 Oportunitatea și obiectivele cercetării.....	66
2.1.1 Oportunitatea studiilor de cercetare.....	66
2.1.2 Obiectivele cercetării.....	67
2.2 Materiale utilizate, metode de preparare și caracteristicile lor.....	68
2.2.1 Chitosan și carboximetilchitosan.....	68
2.2.2 Materiale fibroase și aditivi pentru obținerea și tratarea foilor de hârtie.....	70
2.2.3 Eteri de celuloză.....	72
2.2.4 Reactivi chimici pentru studiile de adsorbție a poluanților din ape uzate.....	74
2.3 Metode și tehnici analitice.....	76
2.3.1 Caracterizarea chitosanului (Ch) și carboximetilchitosanului (CMCh).....	76
2.3.1.1 Spectroscopia FTIR.....	76
2.3.1.2 Determinarea gradului de substituție și a densității de încărcare ionică.....	77
2.3.1.3 Analiza termogravimetrică (TGA).....	78

2.3.1.4 Analiza microscopică în lumină polarizată (MLP).....	79
2.3.1.5 Evaluarea comportării reologice.....	81
2.3.2 Metode și tehnici pentru tratarea la suprafață și caracterizarea hârtiei.....	85
2.3.2.1 Obținerea foilor de hârtie în laborator.....	85
2.3.2.2 Tratarea la suprafață cu bioaditivi și caracterizarea hârtiei.....	85
2.3.2.3 Caracterizarea hârtiei înainte și după tratarea la suprafață.....	86
2.3.3 Procedura de studiu a proceselor de adsorbție.....	88
2.3.3.1 Metodologia experimentală generală.....	88
2.3.3.2 Descrierea metodologiei pentru adsorbția Pb(II) și Cu(II).....	89
2.3.3.3 Determinarea spectrofotometrică a adsorbției coloranților.....	95
2.3.3.4 Analiza fazei solide (sorbentului) după procesele de adsorbție.....	96
3 Evaluarea chitosanului modificat sau nativ ca bioaditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență ale hârtiei.....	97
3.1 Aditivi pentru îmbunătățirea rezistenței hârtiei.....	97
3.1.1 Caracteristici generale și mecanismul de funcționare.....	97
3.1.2 Tipuri de polimeri pentru rezistență în stare uscată.....	98
3.1.3 Metode de aplicare a aditivilor pentru rezistență în stare uscată.....	100
3.2 Oportunitatea și obiectivele studiului.....	104
3.2.1 Limite în domeniul aditivilor pentru îmbunătățirea rezistenței hârtiei.....	104
3.2.2 Oportunitatea și obiectivele studiului.....	107
3.3 Aplicarea în masă a chitosanului ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică a hârtiei.....	108
3.3.1 Fundamentarea studiului și programul experimental.....	108
3.3.2 Caracterizarea pastei fibroase și a aditivilor.....	110
3.3.2.1 Caracterizarea materialului fibros.....	110
3.3.2.2 Caracterizarea aditivilor pentru rezistență în stare uscată.....	111
3.3.3 Efectele aditivilor asupra caracteristicilor de rezistență a hârtiei.....	112
3.3.4 Efectele aditivilor asupra gradului de încliere a hârtiei.....	115
3.3.5 Concluzii.....	117
3.4 Tratarea la suprafață a hârtiei cu chitosan modificat sau nativ.....	117
3.4.1 Comportarea reologică a soluțiilor de chitosan și carboximetilchitosan.....	117
3.4.1.1 Oportunitatea și scopul studiului.....	117
3.4.1.2 Comportarea reologică a soluțiilor diluate de chitosan și carboximetilchitosan.....	118
3.4.1.3 Comportarea reologică a soluțiilor concentrate de carboximetilchitosan.....	121
3.4.1.4 Concluzii.....	123
3.4.2 Evaluarea chitosanului și carboximetilchitosanului ca materiale de consolidare a hârtiei din documente îmbătrânite natural (carte veche).....	124
3.4.2.1 Fundamentarea studiului și programul experimental.....	124
3.4.2.2 Efectele aditivilor de consolidare asupra proprietăților hârtiei.....	126
3.4.2.3 Evaluarea tratamentelor de consolidare prin microscopie de forță atomică.....	129
3.4.2.4 Concluzii.....	134
3.4.3 Evaluarea eficienței pe termen lung a materialelor de consolidare.....	135
3.4.3.1 Fundamentarea studiului și programul experimental.....	135
3.4.3.2 Efectele aditivilor de consolidare asupra proprietăților hârtiei.....	136

3.4.3.3 Concluzii.....	138
4. Studiul privind mecanismele comportării chitosanului ca sorbent pentru unii poluanți toxici din apele uzate.....	142
4.1 Adsorbția pe chitosan a metalelor grele (Pb și Cu) din apă.....	142
4.1.1 Obiectivele, oportunitatea și conceptul studiului.....	142
4.1.2 Influența parametrilor de lucru asupra procesului de adsorbție.....	144
4.1.2.1 Influența pH-ului inițial al soluției apoase de ioni metalici.....	144
4.1.2.2 Influența dozei de chitosan.....	146
4.1.2.3 Influența concentrației inițiale a ionilor metalici [Pb(II), Cu(II)].....	147
4.1.2.4 Influența duratei de contact.....	148
4.1.2.5 Influența temperaturii.....	149
4.1.3 Studiul cinetic al procesului de adsorbție.....	151
4.1.3.1 Necesitatea și conceptul studiului.....	151
4.1.4 Modelarea echilibrului de adsorbție.....	156
4.1.4.1 Izoterme de sorbție.....	156
4.1.4.2 Modelele izotermelor de adsorbție.....	158
4.1.5 Concluzii.....	163
4.2 Adsorbția pe chitosan a coloranților acizi din apă.....	165
4.2.1 Oportunitatea și obiectivele studiului.....	165
4.2.2 Alegerea tipului de colorant și a parametrilor de lucru.....	167
4.2.2.1 Alegerea tipului de colorant.....	167
4.2.2.2 Stabilirea parametrilor experimentali.....	167
4.2.3 Analiza factorilor care influențează eficiența de adsorbție a colorantului Acid Green 9 (AG9) pe chitosan.....	169
4.2.3.1 Influența pH-ului inițial al soluției de colorant.....	170
4.2.3.2 Influența dozei de chitosan.....	171
4.2.3.3 Influența concentrației colorantului și a timpului de contact.....	172
4.2.3.4 Influența tăriei ionice a soluției.....	174
4.2.3.5 Influența temperaturii.....	174
4.2.4 Modelarea cinetică și termodinamică a sistemului de adsorbție chitosan-AG9.....	175
4.2.4.1 Izoterme de adsorbție.....	175
4.2.4.2 Izotermele de adsorbție a AG9 pe chitosan la diferite temperaturi.....	177
4.2.5 Ipoteze privind mecanismele de adsorbție a AG9 pe chitosan.....	181
4.2.5.1 Mecanisme de adsorbție a coloranților din soluții pe chitosan.....	181
4.2.5.2 Ipoteze bazate pe analiza izotermelor de adsorbție.....	183
4.2.5.3 Investigații indirecte privind mecanismele de adsorbție.....	184
4.2.6 Concluzii.....	191
Concluzii generale.....	194
Bibliografie.....	199
Lista lucrărilor publicate/în curs de publicare.....	221
LISTA DE ABREVIERI.....	224

Introducere

Polizaharidele sunt polimeri de cea mai mare importanță pentru cele mai multe aspecte ale vieții umane, fiind utilizate în alimentație, sănătate și în producția unei varietăți largi de materiale, în special a produselor ce se bazează pe bioresurse. În prezent, polizaharidele sunt în prim planul celor mai multe cercetări datorită faptului că sunt obținute din resurse regenerabile și se caracterizează prin amprentă de carbon mică. Studiile în domeniul polizaharidelor sunt foarte extinse dar, datorită complexității lor chimice și structurale și caracterului multidisciplinar al cercetării vor exista întotdeauna noi aspecte care pot fi investigate în scopul lărgirii și diversificării aplicațiilor acestor biopolimeri. În acest context, tema abordată în teza de doctorat este de mare actualitate și de interes deoarece se adresează unor aplicații noi ale chitosanului, care după celuloză este unul din biopolimerii cu cea mai mare disponibilitate naturală și care este singurul polimer natural cu încărcare cationică.

Oportunitatea studiilor de cercetare: Studiul de literatură a permis identificarea unor limite și dezavantaje ale aplicațiilor unor bioaditivi convenționali pe bază de polizaharide – derivați de amidon și derivați de celuloză, precum și evidențierea potențialului de utilizare a chitosanului sau derivaților de chitosan ca bioaditivi neconvenționali.

Bioaditivi convenționali pe bază de polizaharide: Polizaharidele modificate sau native sunt polimeri care provin din surse naturale, sunt biodegradabili și nu sunt toxici și sunt clasa de bioaditivi convenționali cu cea mai largă utilizare. Amidonul este pe departe cea mai utilizată polizaharidă la fabricarea hârtiei, dar și în multe alte domenii. Consumul total de amidon pentru fabricarea hârtiei este situat pe locul al treilea după fibrele celulozice și materialele de umplere, și în principiu se utilizează ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență în stare uscată a hârtiei.

Amidonul nativ pare a fi un bioaditiv ideal fiind un polimer natural, obținut din resurse regenerabile, biodegradabil, cu caracter multifuncțional la fabricarea hârtiei. Dar retenția extrem de mică la aplicarea în partea umedă a mașinii de fabricație a hârtiei face ca acesta să aibă o contribuție majoră la creșterea încărcării efluentului și dezvoltarea microbiană în circuitul de apă. De aceea, amidonul nativ a fost înlocuit în majoritatea aplicațiilor cu amidon cationic. Modificarea chimică a amidonului prin cationizare îmbunătățește retenția dar, în același timp crește costul unitar și reduce considerabil biodegradabilitatea acestuia.

Derivații de celuloză constituie o grupă de bioaditivi convenționali, care se obțin prin modificarea chimică a celulozei. În industria hârtiei, derivații de celuloză se utilizează ca modificatori de viscozitate în paste de cretare, ca aditivi de rezistență la fabricarea unor hârtii cu proprietăți speciale, în poligrafie, și de asemenea, ca materiale de consolidare pentru restaurarea-conservarea suporturilor papetare din arhive și biblioteci. Carboximetilceluloza (CMC) este cel mai utilizat derivat al celulozei, fiind un produs netoxic și biocompatibil, care este produs într-o gamă sortimentală variată pentru aplicații specifice. Studiul de literatură a arătat că tratamentele de consolidare care utilizează derivații de celuloză au anumite limite, una dintre aceste limite fiind faptul că se mărește hidrofilia suprafeței și crește viteza de penetrare a apei și vaporilor de apă.

Bioaditivi neconvenționali pe bază de chitosan: Chitosanul, singurul bio-polimer cu încărcare cationică naturală, poate fi considerat o alternativă la aplicațiile bioaditivilor pe bază de polizaharide convenționale, respectiv derivați de amidon și derivați de celuloză.

Aplicațiile potențiale ale chitosanului în industria hârtiei se bazează pe următoarele particularități: chitosanul este un polimer care se obține din resurse regenerabile (după celuloză, chitina este a doua sursă de polizaharide), este biodegradabil și non toxic; chitosanul este un bio-polimer cationic care îi conferă caracter de polielectrolit cu diferite funcții la fabricarea hârtiei; chitosanul conține grupări hidroxil, care sunt capabile să dezvolte legături de hidrogen cu celuloza și astfel poate funcționa ca aditiv de rezistență; chitosanul are proprietăți antimicrobiene și poate substitui alți aditivi utilizați ca biocizi.

Potențialul de aplicare a chitosanului la fabricarea hârtiei este limitat prin dependența solubilității de natura solvenților și de valorile pH-ului; dar, grupele funcționale ale chitosanului (amino și hidroxil) permit modificarea chimică a acestuia pentru a obține derivați solubili în apă la pH neutru sau slab alcalin.

În baza acestor concluzii, s-a identificat o primă direcție de cercetare: **I. Evaluarea chitosanului modificat sau nativ ca bioaditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență ale hârtiei.**

Gruparea amino din unitatea structurală a chitosanului îi conferă acestuia un caracter de policațion la pH acid și capacitatea de a forma complecși insolubili cu polielectroliți anionici și derivați ai azotului; aceste caracteristici ale chitosanului pot fi exploatate în procese de adsorbție a unor poluanți, precum ionii metalelor grele sau anioni ai unor coloranți care constituie poluanți toxici și recalcitranti la metodele curente de tratare a apelor uzate.

Unele studii privind cinetica proceselor de sorbție pe chitosan a metalelor grele sau a coloranților reactivi au arătat că echilibrul de adsorbție este mult influențat atât de tipul de ion metalic sau de tipul de colorant, cât și de caracteristicile chitosanului. Totuși, există puține studii care analizează în detaliu acțiunea simultană a diferitor factori de influență sau care abordează înțelegerea mecanismelor de adsorbție a acestor tipuri de poluanți.

În baza acestui studiu de literatură, s-a concluzionat că este foarte important să existe date privind capacitatea de adsorbție a chitosanului pentru fiecare tip de poluant ca o premiză pentru proiectarea și exploatarea instalațiilor de tratare a apelor uzate prin adsorbție pe chitosan. Studiul de literatură privind una din cele mai vechi aplicații ale chitosanului ca adsorbent al poluanților din apă a identificat cea de-a doua direcție de cercetare: **II. Studiul privind mecanismele comportării chitosanului ca sorbent pentru unii poluanți toxici din apele uzate.**

Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat are o întindere de 225 pagini, este structurată pe 4 capitole și conține 32 tabele, 104 figuri și 415 citări bibliografice. Lucrarea constă din două părți: partea de *documentare* privind tipurile de polizaharide native și metodele de modificare pentru a le conferi proprietăți noi, principalele domenii de aplicație ale acestora, precum și fundamentarea teoretică a direcțiilor de cercetare abordate în partea experimentală; *partea experimentală* include studii originale privind evaluarea potențialului de utilizare a chitosanului nativ sau modificat ca bioaditivi de îmbunătățire a proprietăților de rezistență mecanică a hârtiei, și respectiv ca sorbent în depoluarea efluenților din industria textilă.

Capitolul 1: Stadiul actual al cercetării în domeniul bioaditivilor pe bază de polizaharide modificate sau native

În acest capitol sunt sintetizate informațiile din literatura de specialitate, necesare fundamentării oportunității cercetărilor și planificării programului experimental pentru realizarea studiilor. Studiul de literatură prezintă succint tipurile de polizaharide utilizate în mod curent la fabricarea hârtiei și rolul lor în diferite procese de fabricație, precum și alte utilizări ale acestora precum și stadiul actual al aplicațiilor chitosanului și derivaților de chitosan.

În urma acestei analize se arată că, chitosanul reprezintă o alternativă pentru dezvoltarea unor noi tipuri de aditivi pentru industria hârtiei, care să elimine limitările aditivilor convenționali și care pot fi încadrați în categoria bioaditivilor. Bioaditivii sunt definiți prin următoarele particularități: sunt biodegradabili, sunt obținuți din resurse regenerabile și pot fi utilizați la fabricarea hârtiei pentru a îmbunătăți sau dezvolta proprietăți și funcționalități noi ale produselor papetare sau pentru a controla și eficientiza procesele de fabricație a hârtiei.

Partea a doua a studiului de literatură se referă la potențialul de aplicare a chitosanului ca sorbent pentru poluanți din apele uzate, cu referire în particular la metale grele și coloranți

organici. Studiul prezintă avantajele și dezavantajele diferitor metode și materiale utilizate pentru separarea poluanților.

Capitolul 2: **Obiectivele cercetării, materiale, metode și tehnici analitice**

2.1 Oportunitatea și obiectivele cercetării

Studiul de literatură a permis identificarea unor limite și dezavantaje ale aplicațiilor unor bioaditivi convenționali pe bază de polizaharide – derivați de amidon și derivați de celuloză, precum și evidențierea unor noi utilizări ale chitosanului sau derivaților de chitosan ca bioaditivi neconvenționali. Concluziile studiului de literatură au arătat clar că, chitosanul reprezintă o alternativă atractivă la polizaharidele convenționale aplicate în diferite procese de fabricare a hârtiei. De asemenea, s-a constatat că în ciuda existenței unei experiențe foarte vechi și a numeroase studii actuale, adsorbția poluanților din apele uzate pe chitosan necesită cercetări aprofundate care să permită înțelegerea mecanismelor de reacție și a factorilor de influență. Plecând de la aceste concluzii, s-au stabilit obiectivele și etapele de studiu pentru cele două direcții de cercetare:

I. Evaluarea chitosanului modificat sau nativ ca bioaditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență ale hârtiei:

Obiectivul general al acestor cercetări a vizat evaluarea potențialului chitosanului nativ și a chitosanului modificat prin carboximetilare de a substitui amidonul și/sau derivații de celuloză în anumite aplicații pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică a hârtiei.

Obiectivele derivate sunt legate de două aplicații curente ale polizaharidelor în fabricarea hârtiei și vizează: ° Studiarea eficienței chitosanului (Ch) ca bioaditiv pentru rezistență în stare uscată, comparativ cu alți aditivi care se aplică în masă la fabricarea hârtiei; ° Evaluarea potențialului de aplicare a chitosanului și carboximetilchitosanului (CMCh) ca aditiv de consolidare în tratamentele de suprafață pentru restaurarea/conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar.

II. Studiul privind mecanismele comportării chitosanului ca sorbent pentru unii poluanți toxici din apele uzate:

Obiectivul general al acestor investigații se referă la evaluarea eficienței chitosanului nativ ca bio-sorbent pentru poluanți toxici din apă: ionii de Pb(II) / Cu(II) și colorantul acid Acid Green 9 (AG9).

Obiectivele derivate vizează două aspecte importante ale proceselor de adsorbție: ° Evaluarea influenței diferitor parametri de lucru asupra eficienței de adsorbție a metalelor grele și a coloranților organici din apele uzate; ° Modelarea cinetică și termodinamică a procesului de adsorbție în scopul înțelegerii mecanismelor de adsorbție care să permită adaptarea și optimizarea parametrilor de adsorbție pentru ape uzate din diferite procese industriale.

În partea a doua a acestui capitol (subcapitolele **2.2. Materiale utilizate, metode de preparare și caracteristicile lor** și **2.3. Metode și tehnici analitice**) sunt prezentate materialele, metodele de preparare și tehnicile analitice utilizate în diferite etape ale cercetării experimentale la scară de laborator.

Biopolimerii (amidon cationic - AC, chitosan - Ch, carboximetilchitosan - CMCh) s-au caracterizat prin: spectroscopie în infraroșu (FTIR) pentru a releva în special modificările chimice ale derivatizării, gradul de substituție, densitatea de încărcare cationică și/sau anionică; analiza termogravimetrică, analiza microscopică în lumină polarizată (MLP). Evaluarea biopolimerilor pentru aplicații la fabricarea hârtiei a inclus un număr mare de teste, din care unele comune pentru obținerea foilor de hârtie în laborator, metode de aplicare a aditivilor în masă și la suprafață, precum și caracterizarea acestora cu privire la proprietățile fizico-mecanice. În cadrul studiului privind aplicarea Ch-lui și CMCh-lui ca aditivi neconvenționali de consolidare a documentelor pe suport papetar, s-a conceput o metodă de îmbătrânire artificială a hârtiei pentru evaluarea eficienței pe termen lung a diferitor aditivi. Alte tehnici de analiză au

fost aplicate pentru evaluarea unor proprietăți particulare ale filmelor de biopolimeri aplicate la suprafața hârtiei: analiza termogravimetrică (TGA) microscopie în lumină polarizată (MLP), microscopie de forță atomică (AFM).

Studiile privind adsorbția poluanților pe chitosan s-au bazat pe tehnici analitice de determinare spectrofotometrică a concentrației în poluanți (ioni de Pb sau Cu; colorant anionic), precum și pe analiza complexului chitosan-poluant separat din sistemul de adsorbție (microscopie în lumină polarizată MLP, microscopie AFM, analiză termogravimetrică).

Investigațiile din prezenta teză de doctorat s-au efectuat în următoarele locații: Laboratoarele Departamentului *Polimeri Naturali și Sintetici* din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași; Laboratoarele Departamentului *Ingineria și Managementul Mediului* din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași; Laboratoarele Departamentului *de Chimie* din cadrul Facultății de Chimie, Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași; Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” Iași.

Capitolul 3: Evaluarea chitosanului modificat sau nativ ca bioaditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență ale hârtiei

Prima parte a acestui capitol (3.1 *Aditivi pentru îmbunătățirea rezistenței hârtiei*) include un studiu de literatură care sintetizează principalele aspecte privind mecanismul general de funcționare și cerințele calitative ale polimerilor pentru creșterea rezistenței mecanice a hârtiei.

În subcapitolul 3.2 - *Oportunitatea și obiectivele studiului* se analizează succint metodele de aplicare a derivaților de amidon ca principali aditivi de rezistență în stare uscată a hârtiei și se identifică limitele de utilizare eficientă a acestora.

Obiectivul general al acestui studiu este de a evalua potențialul chitosanului nativ și a chitosanului modificat prin carboximetilare de a substitui amidonul și/sau derivații de celuloză în anumite aplicații pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică a hârtiei.

Obiectivele derivate: ◦ Evaluarea eficienței chitosanului nativ (Ch) ca bioaditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență în stare uscată a hârtiei din fibre reciclate, comparativ cu amidonul cationic și polietilenimina modificată; ◦ Evaluarea potențialului de aplicare a chitosanului și carboximetilchitosanului (CMCh) ca aditiv de consolidare în tratamentele de suprafață pentru restaurarea/conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar.

Partea experimentală implică două etape: ◦ *Aplicarea în masă a chitosanului* ca aditiv pentru îmbunătățirea rezistenței hârtiei, care include prepararea pastei de hârtie și dozarea aditivilor care se evaluează (chitosan, comparativ cu amidon cationic și polietilenimină), obținerea și caracterizarea foilor de hârtie în laborator; ◦ *Aplicarea la suprafața hârtiei a unor bioaditivi pe bază de polizaharide*, etapă care include trei studii: ◦ Comportarea reologică a soluțiilor de acetat de chitosan (Ch) și carboximetilchitosan (CMCh); ◦ Evaluarea Ch-lui și CMCh-lui ca materiale de consolidare a hârtiei din documente îmbătrânite natural (carte veche), comparativ cu materialele convenționale; ◦ Evaluarea eficienței pe termen lung a materialelor de consolidare noi și convenționale prin tratamente de suprafață și îmbătrânire artificială a hârtiei obținută în laborator.

3.3. Aplicarea în masă a chitosanului ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică a hârtiei

Obiectivele studiului: Având în vedere aspectele prezentate în teză, precum și faptul că amidonul cationic are ponderea cea mai mare în consumul de aditivi pentru rezistență în stare uscată, studiul și-a propus următoarele obiective: ◦ Evaluarea eficienței chitosanului nativ ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență în stare uscată a hârtiei din fibre reciclate, comparativ cu amidonul cationic și polietilenimina modificată; ◦ Evaluarea eficienței chitosanului ca polielectrolit cationic în controlul procesului de încleiere pentru paste fibroase bogate în material coloidal și dizolvat (MCD).

3.4. Tratarea la suprafață a hârtiei cu chitosan modificat sau nativ

Un prim studiu pentru evaluarea chitosanului (Ch) și carboximetilchitosanului (CMCh) ca aditivi de tratare la suprafață a hârtiei a vizat comportarea reologică a soluțiilor acestor polimeri (3.4.1 Comportarea reologică a soluțiilor de chitosan și carboximetilchitosan). Obiectivul acestui studiu a vizat stabilirea parametrilor optimi pentru aplicare la suprafață a Ch-lui și CMCh-lui pe baza analizei comparative a caracteristicilor reologice ale soluțiilor apoase în funcție de concentrație și temperatură. Rezultatele acestui studiu au fost utilizate în stabilirea parametrilor soluțiilor de tratare la suprafață pentru următoarele investigații.

Studiul intitulat *Evaluarea chitosanului și carboximetilchitosanului ca materiale de consolidare a hârtiei din documente îmbătrânite natural* (3.4.2) a avut ca obiectiv analiza efectelor acestor bioaditivi neconvenționali pe bază de polizaharide, comparativ cu aditivii convenționali de consolidare pe bază de derivați de celuloză. De asemenea, investigațiile experimentale au inclus și testarea pentru prima dată a unui aditiv de încliere pe bază de alchildimercetene (AKD) în formule de consolidare a documentelor de arhivă pe suport papetar.

Rezultatele experimentelor din capitolul 3.4.2 au arătat că aplicațiile derivaților de chitosan și a alchildimercetenelor în domeniul conservării și restaurării hârtiei constituie o alternativă atractivă la derivații de celuloză. Dar, spre deosebire de tratamentele convenționale care s-au confirmat sau infirmat în timp prin îmbătrânirea naturală a hârtiei, în cazul derivaților de chitosan aceste informații nu există. Astfel a apărut necesitatea studiului *Evaluarea eficienței pe termen lung a materialelor de consolidare* (3.4.2). Scopul acestui studiu este să răspundă parțial acestei cerințe prin aplicarea unei metode de îmbătrânire accelerată pentru a evalua rezistența la îmbătrânire a hârtiei după tratare cu diferiți agenți de consolidare convenționali și neconvenționali pe bază de polizaharide.

Capitolul 4: Studiul privind mecanismele comportării chitosanului ca sorbent pentru unii poluanți toxici din apele uzate

4.1. Adsorbția pe chitosan a metalelor grele (Pb și Cu) din apă

Scopul principal al investigațiilor din acest studiu este obținerea de informații privind mecanismele de interacțiune a chitosanului cu ionii metalici (Pb și Cu), care ulterior ar putea fi utilizate pentru optimizarea procesului de adsorbție în procese industriale. Alegerea ionilor metalici Cu și Pb a avut în vedere potențialul toxic ridicat, manifestat de acești ioni în apele uzate.

Conceptul studiului constă în: ° Evaluarea individuală a fiecărui parametru care poate influența echilibrele reacțiilor de interacțiune; ° Modelarea cinetică și termodinamică a procesului de adsorbție pentru cele două tipuri de ioni metalici. Pentru o înțelegere adecvată a procesului de adsorbție, care să permită conceperea unei strategii experimentale adecvate și design-ul experimental al unui sistem de adsorbție eficient s-a obținut un set de date experimentale care au stat la baza obținerii izotermelor de adsorbție și stabilirea modelelor cinetice ale procesului de adsorbție pe chitosan a ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase.

4.2. Adsorbția pe chitosan a coloranților acizi din apă:

Obiectivul general al acestor investigații este identificarea parametrilor optimi pentru separarea eficientă a coloranților acizi din apele uzate prin adsorbție pe chitosan solid.

Conceptul studiului se bazează pe derularea următoarelor etape: ° Alegerea tipului de colorant, respectiv colorantul *Acid Green 9* (AG9) și stabilirea parametrilor care pot influența procesul de adsorbție și respectiv, eficiența chitosanului ca sorbent în depoluarea apelor din industria textilă; ° Analiza influenței parametrilor experimentali asupra eficienței de adsorbție pe chitosan, atât sub aspectul adsorbției efective pe unitatea de masă de adsorbent (mg colorant/g

chitosan), cât și al potențialului de separare (gradul de separare al coloranților din apa uzată, %);

- Modelarea cinetică și termodinamică a proceselor de adsorbție în baza datelor privind influența parametrilor de lucru și evaluarea mecanismelor de adsorbție a coloranților acizi pe suprafața chitosanului;
- Realizarea unor investigații suplimentare pentru definirea mecanismelor de adsorbție pe chitosan a coloranților acizi (teste de desorbție a colorantului adsorbit pe chitosan; analiza TGA, microscopie în lumină polarizată, imagini AFM ale complexului chitosan-AG9, separat în urma procesului de adsorbție).

Concluzii generale: Teza de doctorat se finalizează cu *Concluziile generale* desprinse din studiile originale derulate pe cele două direcții de cercetare stabilite în baza studiului de literatură.

Teza de doctorat mai include:

- *Referințele bibliografice* (415) consultate pentru documentarea stadiului actual în domeniul bioaditivilor pe bază de polizaharide modificate sau native;
- *Lista lucrărilor publicate* și comunicările la manifestări științifice naționale și internaționale; rezultatele obținute pe parcursul acestei teze de doctorat au fost valorificate prin publicarea sau trimiterea spre publicare a **16** lucrări științifice, dintre care **4** în reviste cotate ISI (**1** în curs de publicare), **3** în reviste CNCSIS (**1** în curs de publicare) și **1** în volum; **8** comunicări la manifestări științifice, din care **4** naționale și **4** internaționale.

Contribuții originale

În continuare, rezumatul tezei de doctorat prezintă selectiv rezultatele studiilor experimentale originale și concluziile acestora, respectând denumirile capitolelor, numerotarea figurilor, tabelelor și referințele bibliografice din teză.

Capitolul 2: Obiectivele cercetării, materiale, metode și tehnici analitice

2.3 Metode și tehnici analitice

2.3.1 Caracterizarea chitosanului (Ch) și carboximetilchitosanului (CMCh)

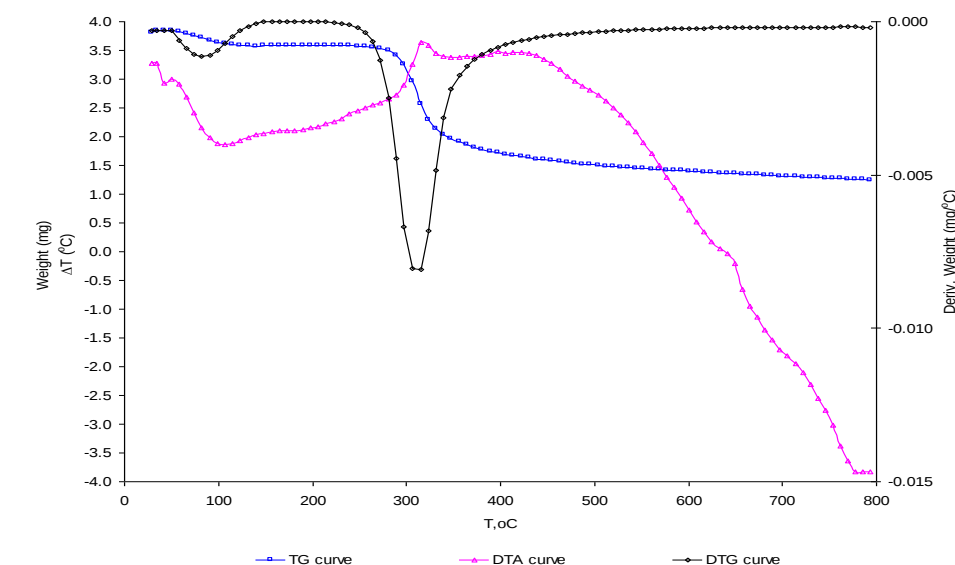
2.3.1.3 Analiza termogravimetrică (TGA)

Curbele termogravimetrice (TG), termogravimetrice derivate (DTG) și termice diferențiale (DTA) înregistrate cu derivatograful Mettler Toledo sunt prezentate în Figura 2.2, iar principalele caracteristici termogravimetrice în Tabelul 2.6.

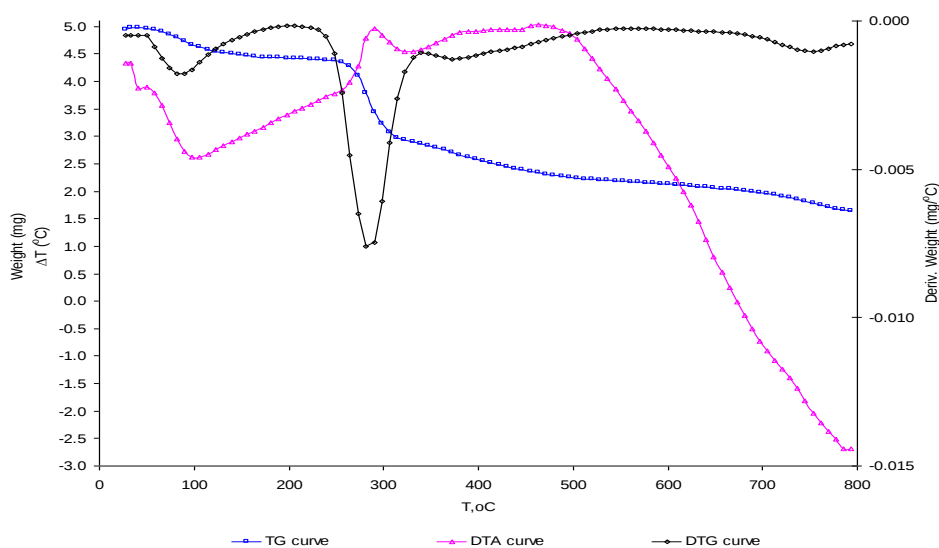
Tabelul 2.6: Caracteristicile termogravimetrice ale Ch-lui și CMCh-lui.

Proba	Etapa	T _{onset}	T _{peak}	T _{endset}	W%	Caracteristica DTA	Rezidiul la 800 °C, %
Ch	I	50	84	111	6,84	endo	31,82
	II	283	311	538	61,34	exo	
CMCh	I	59	84	157	11,21	endo	32,54
	II	262	285	305	32,38	exo	
	III	305	376	541	14,47	exo	
	IV	697	757	-	9,40	exo	

Semnificația notațiilor din Tabelul 2.6: T_{onset} - temperatura inițială la care începe degradarea termică în fiecare etapă, T_{peak} - temperatura la care viteza de degradare este maximă, T_{endset} - temperatura la care se încheie procesul de degradare în fiecare etapă, W% - pierderile procentuale de masă pe etape, caracteristica DTA și cantitatea de reziduu ce rămâne la temperatura de 800 °C.



a) Ch



b) CMCh

Figura. 2.2: Curbele de degradare termică: a) chitosan, b) carboximetilchitosan.

Se constată că degradarea termică a CMCh-lui se realizează în patru etape, iar cea a Ch-lui în două etape. Caracteristicile termogravimetrice prezentate în Tabelul 2.6 indică o bună stabilitate termică atât pentru proba martor (chitosan - Ch) cât și pentru chitosanul carboximetilat (CMCh), descompunerea termică începând la temperaturi mai mari de 260 °C. Rezultatele sunt în concordanță cu datele din literatură (Wanjuna *et al.*, 2005; de Britto & Campana-Filho, 2007; López *et al.*, 2008) care relevă faptul că inițierea descompunerii termice în atmosferă inertă pentru chitosan are loc la legătura C-O-C începând de la aproximativ 280 °C și implică depolimerizarea acestuia cu obținerea de monomer, respectiv formarea de acetamidă. Chitosanul carboximetilat prezintă un mecanism de degradare diferit de cel al chitosanului în intervalul de temperatură 260-540 °C distingându-se două etape cu picuri la 285 și 376 °C (Asandei *et al.*, 2013a).

2.3.1.4 Analiza microscopică în lumină polarizată (MLP)

Studiile de microscopie în lumină polarizată au fost realizate cu microscopul *Olympus BH-2* cu polarizori încrucișați, prevăzut cu masă de încălzire și controler de temperatură *THM 600/HSF9I*. Figura 2.3 prezintă imagini de microscopie (mărire 50x) ale probelor de chitosan la diferite temperaturi. Atât chitosanul (Ch) de plecare cât și carboximetilchitosanul (CMCh) obținut prezintă o morfologie cristalină la temperatura camerei. De asemenea, ambele probe evidențiază descompunere termică la temperaturi de aproximativ 250 °C. Diferența vizibilă între aceste două probe (în MLP) constă în prezența fenomenului de topire în cazul CMCh-lui. La 315 °C are loc topirea cristalină a CMCh-lui, proces care se suprapune degradării termice. Prin comparație, chitosanul nu prezintă topire, acesta degradându-se rapid (Marin *et al.*, 2009).

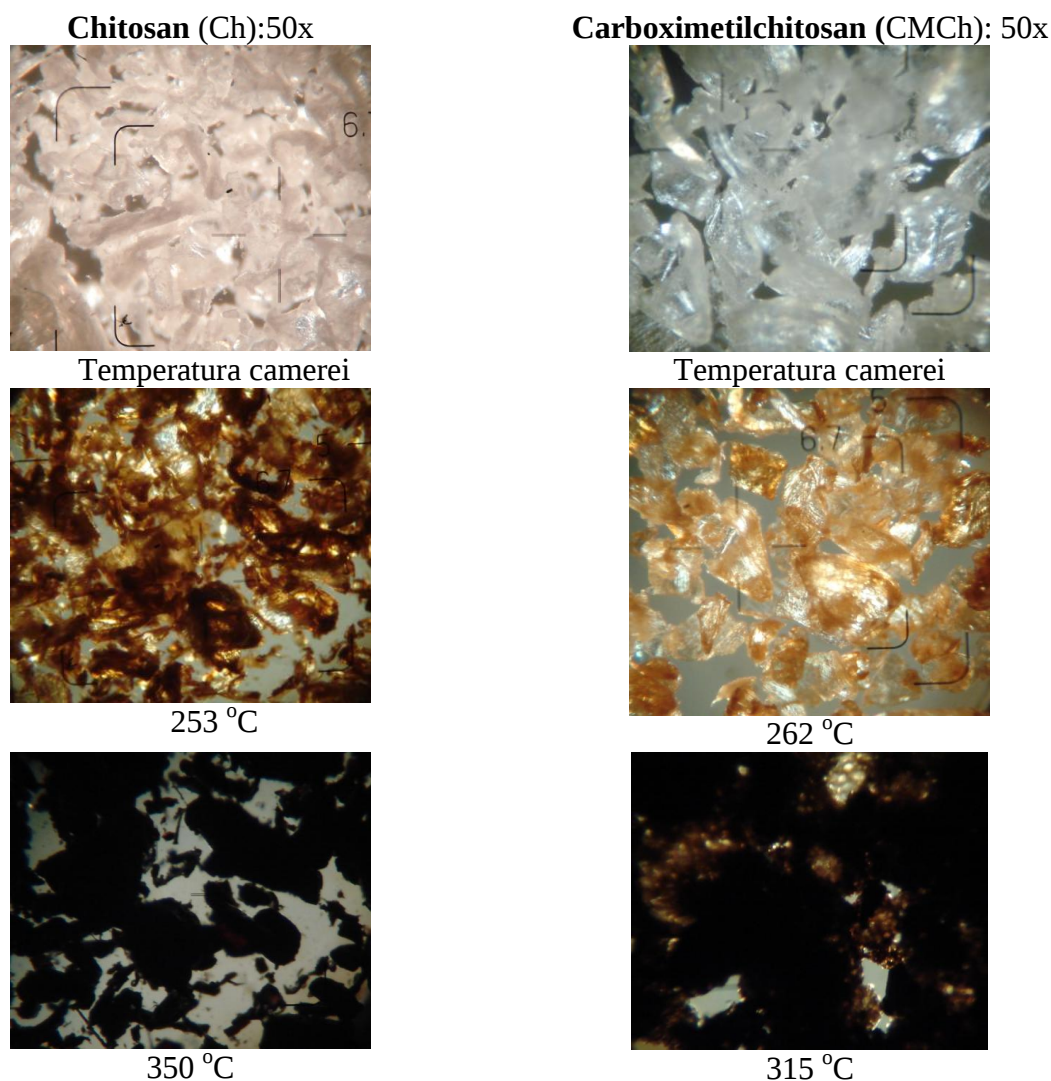


Figura 2.3: Imagini microscopice (50x) în lumină polarizată a probelor de Ch și CMCh, la diferite temperaturi.

Analiza MLP indică clar diferențe structurale între cei doi compuși. Topirea carboximetilchitosanului se datorează cel mai probabil introducerii grupărilor laterale voluminoase pe lanțul chitosanului, care produc o slăbire a legăturilor de hidrogen între lanțuri și în consecință conduc la o suprastructură mai afânată, demonstrată și prin scăderi ale indicelui de cristalinitate (Marin *et al.*, 2011). Aceste rezultate confirmă comportarea celor doi compuși în procesul de degradare termică, care a evidențiat faptul că în intervalul de temperatură 260-540 °C, CMCh-ul prezintă un mecanism de degradare diferit de cel al chitosanului (Asandei *et al.*, 2013a).

Capitolul 3: Evaluarea chitosanului modificat sau nativ ca bioaditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență ale hârtiei

3.3 Aplicarea în masă a chitosanului ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică a hârtiei

3.3.1. Fundamentarea studiului și programul experimental

În acest studiu, evaluarea eficienței chitosanului nativ (Ch) ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență în stare uscată a hârtiei din fibre reciclate s-a realizat comparativ cu amidonul cationic (AC) și polietilenimina modificată (PEI). Alegerea PEI, alături de AC, ca aditiv de referință a avut în vedere că pe lângă funcția de aditiv de rezistență, Ch-ul funcționează ca un polielectrolit cationic cu densitate mare de încărcare. Astfel, eficiența Ch-lui ca polielectrolit cationic în controlul procesului de încheiere pentru paste fibroase bogate în material coloidal și dizolvat (MCD) poate fi mai corect apreciată dacă se compară cu un polimer cationic cu densitate mare de încărcare, deoarece AC are densitate de încărcare de cca. 10 ori mai mică față de chitosan.

Programul experimental: Principalele etape ale programului experimental sunt prezentate în Figura 3.6: ° prepararea și caracterizarea materialului fibros și a aditivilor; ° dozarea aditivilor în pasta hârtie, formarea și uscarea foilor de hârtie în laborator; ° condiționarea foilor de hârtie și determinarea principalelor caracteristici de rezistență și a gradului de încheiere (absorbția apei).

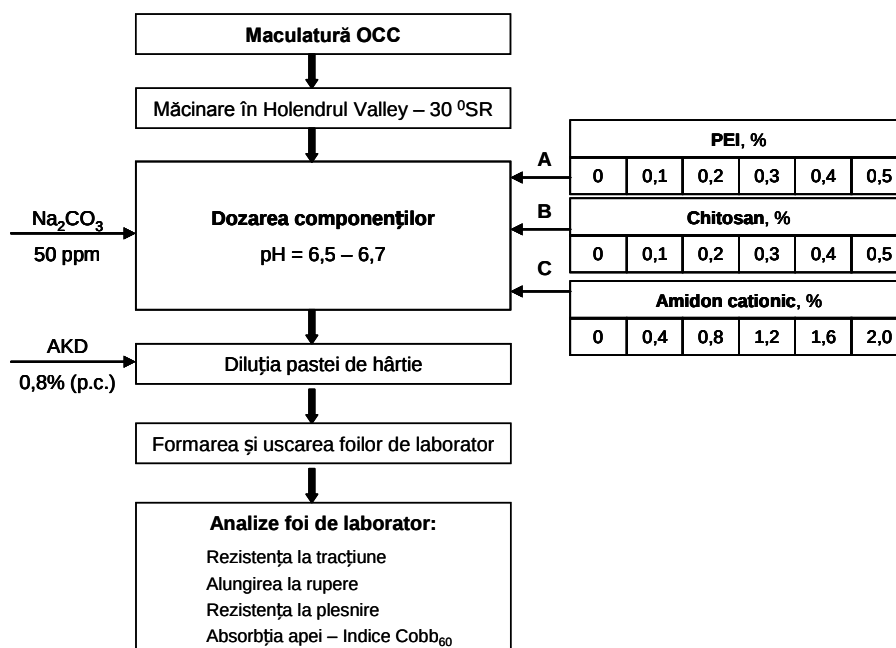


Figura 3.6: Programul experimental pentru evaluarea aditivilor pentru rezistență în stare uscată, cu adaos în masă la prepararea pastei de hârtie.

3.3.2 Caracterizarea pastei fibroase și a aditivilor

3.3.2.2 Caracterizarea aditivilor pentru rezistență în stare uscată

Eficiența de neutralizare a încărcării anionice: Scăderea cererii de cationi și respectiv, creșterea gradului de neutralizare a încărcării pastei de hârtie au evoluții similare, pentru chitosan și PEI (Figura 3.7), deși densitatea de încărcare cationică a PEI este aproape dublă față de cea a chitosanului (tabelul 3.2). Această comportare sugerează mecanisme diferite de interacțiune cu materialul fin și cu celuloza a celor doi polielectroliți cationici. Amidonul

cationic influențează nesemnificativ gradul de neutralizare a încărcării anionice datorită densității de încărcare foarte mici.

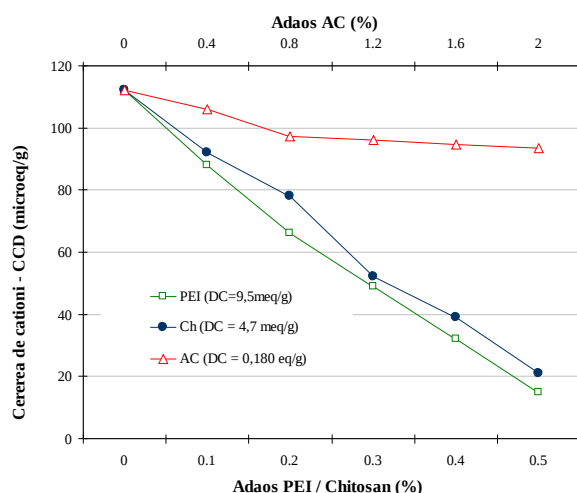


Figura 3.7: Cererea de cationi în funcție de adaosul de polimer cationic.

Tipul de polimer și producătorul	Masa moleculară (1×10^{-5})	Densitatea cationică (meq/g)
Amidon cationic din cartofi – Roquette, Franța	4,5	0,180
PEI modificată - BASF, Germania	10,8	9,5
Chitosan, Vanson, Canada	2,93	4,7

Tabelul 3.2: Caracteristicile aditivilor pentru rezistență în stare uscată.

3.3.3 Efectele aditivilor asupra caracteristicilor de rezistență mecanică a hârtiei

Rezistența la tracțiune și alungirea la rupere: PEI și Ch-ul produc îmbunătățiri semnificative și ale rezistenței la tracțiune (Figura 3.8), care sunt mai mari decât cele ale amidonului cationic la adaosuri de 4 ori mai mari: la adaos maxim de 0,5%, PEI dă o creștere cu 28% și chitosanul de 25,5% a rezistenței la tracțiune, în timp ce la adaos maxim de amidon cationic de 2%, creșterea este 20,5%.

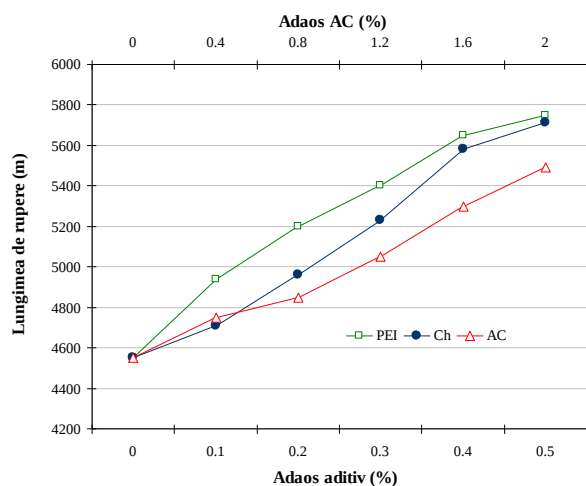


Figura 3.8: Evoluția lungimii de rupere a hârtiei în funcție de adaosul de polimer.

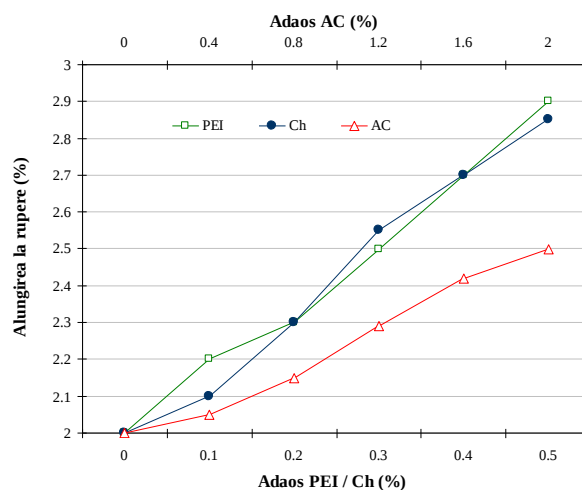


Figura 3.9: Alungirea la rupere a hârtiei în funcție de adaosul de polimer.

Graficele din Figura 3.9 arată clar că PEI și chitosanul au evoluții asemănătoare și produc efecte importante asupra deformației la rupere, în timp ce creșterea alungirii este mult mai mică pentru amidon. Valoarea alungirii la rupere este o caracteristică importantă pentru hârtia de ambalaj deoarece suprafața delimitată de curba efort – alungire dă mărimea lucrului mecanic de rupere la tracțiune și caracterizează abilitatea unei hârtii de a absorbi energia unui șoc.

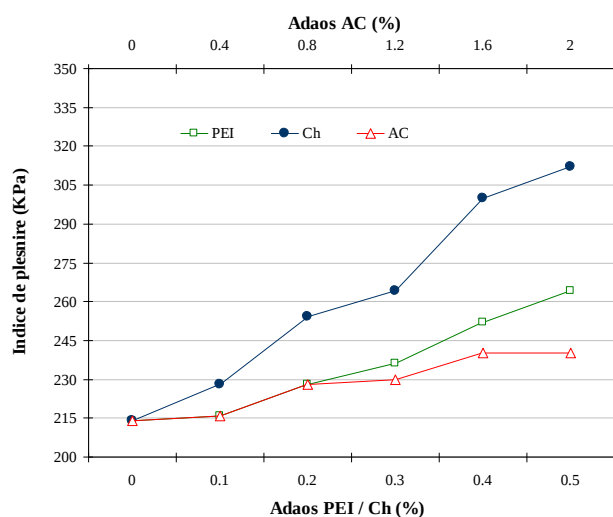


Figura 3.10: Evoluția rezistenței la plesnire în funcție de adaosul de polimer

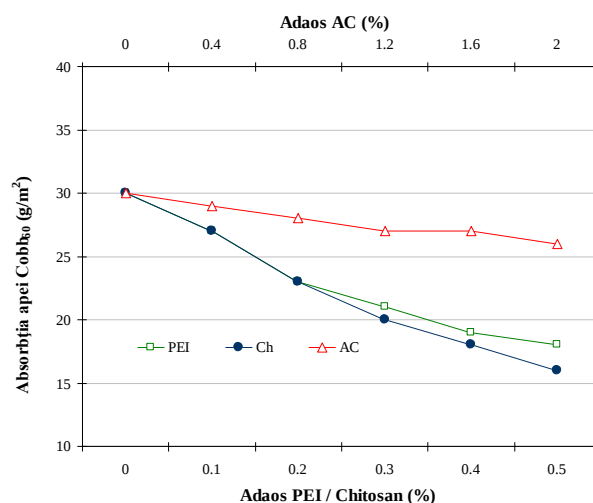


Figura 3.11: Capacitatea de absorbție a apei (Cobb₆₀) în funcție de adaosul de polimer

Rezistența la plesnire: În general, rezistența la plesnire poate fi considerată sinonimă cu teste de rezistență la tracțiuni simultane pentru toate orientările fibrei și valorile acesteia sunt influențate de aceiași factori ca rezistența la tracțiune. Graficele din Figura 3.10 arată că la același adaos de chitosan, creșterea rezistenței la plesnire este de două ori mai mare decât cea a lungimii de rupere. Dar creșterile indicelui de plesnire sunt aproape similare cu cele ale lungimii de rupere în cazul PEI, și mult mai mici în cazul amidonului cationic (la adaos maxim de aditiv, chitosanul dă o creștere a rezistenței la plesnire de cca. 45%, în timp ce PEI la același adaos maxim dă o creștere de 23%, iar amidonul la adaos de 4 ori mai mare dă o creștere de 12%). O explicație a acestei comportări ar putea fi influența alungirii asupra rezistenței la plesnire și faptul că numai chitosanul are structură macromoleculară chimică asemănătoare cu celuloza.

Concluzii: Rezultatele acestui studiu arată că, chitosanul nativ are un potențial mare de aplicare în partea umedă a mașinii de fabricat hârtie ca aditiv pentru rezistență în stare uscată deoarece:

- Eficiența chitosanului, considerată ca raportul dintre efect și adaos, asupra rezistenței la tracțiune și a alungirii la rupere este comparabilă cu cea a polietileniminei modificate și este aproape dublă în cazul rezistenței la plesnire; de asemenea, chitosanul are efecte similare cu PEI asupra eficienței de încliere;
- Chitosanul este mult mai eficient decât amidonul cationic în îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică și a eficienței de încliere. Deși amidonul cationic are avantajul unui preț de cost mult mai mic, chitosanul ar putea fi considerat mai eficient economic dacă se are în vedere că la un adaos 4-5 ori mai mic poate substitui nu numai amidonul cationic ca aditiv de rezistență, ci și alți polielectroliti pe bază de polimeri sintetici, care au funcții de coagulare-floculare în procesele de retenție și deshidratare

3.3.4 Efectele aditivilor asupra gradului de încliere a hârtiei

Diagramele din Figura 3.11 evidențiază clar că eficiența de încliere se îmbunătățește substanțial în cazul polietileniminei (indicele Cobb₆₀ scade cu cca. 40%) și a chitosanului (indicele Cobb₆₀ scade cu cca. 45%) dar este influențată nesemnificativ de amidonul cationic. Aceste rezultate se corelează foarte bine cu evoluția gradului de neutralizare a încărcării anionice din pasta de hârtie (vezi Figura 3.7) și sunt explicabile prin creșterea retenției agentului de încliere (emulsie de alchildimercetene – AKD) datorită faptului că materialul coloidal și dizolvat este neutralizat înainte de introducerea emulsiei de încliere (polimerii pentru rezistență

în stare uscată se introduc la dozare și omogenizare – Figura 3.6, iar emulsia agentul de încheiere – emulsie AKD la diluția pastei).

3.4 Tratarea la suprafață a hârtiei cu chitosan modificat sau nativ

3.4.1 Comportarea reologică a soluțiilor de chitosan și carboximetilchitosan

Proprietățile reologice ale soluțiilor de chitosan/derivați de chitosan sunt importante pentru aplicațiile potențiale în domeniul papetar, în special pentru tratamentele la suprafața hârtiei. Având în vedere scopul principal al acestui studiu de aplicare a chitosanului și derivaților de chitosan la suprafața hârtiei ca aditivi pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență, în prima etapă a acestui studiu s-au evaluat proprietățile soluțiilor diluate de chitosan (Ch) și s-au pus în evidență influența concentrației polimerului și a temperaturii asupra proprietăților reologice (Hwang & Shin, 2000).

3.4.1.2 Comportarea reologică a soluțiilor concentrate de carboximetilchitosan

Studiile reologice au fost realizate pentru soluții diluate de carboximetilchitosan, comparativ cu soluțiile de chitosan nativ. S-a urmărit caracterizarea reologică a soluțiilor prin măsurarea modulului de pierdere și înmagazinare, a vâscozității dinamice și a vâscozității complexe, așa cum au fost definite în capitolul 2.

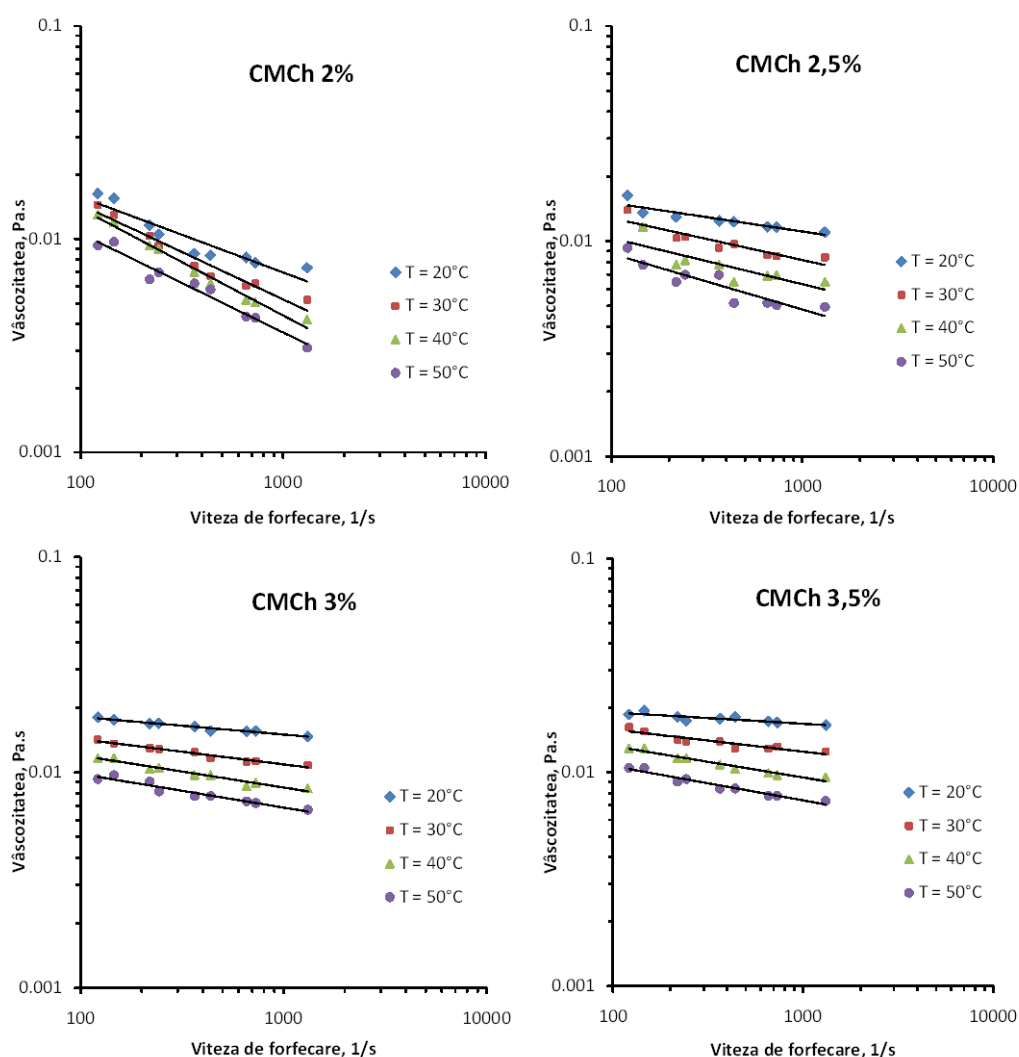


Figura 3.14: Reograme pentru soluții concentrate de carboximetilchitosan la diferite temperaturi.

Variația vâscozității în funcție de viteza de forfecare s-a studiat la concentrații de 2%, 2,5%, 3% și 3,5% și la temperaturile de 20 °C, 30 °C, 40 °C și 50 °C. Solventul utilizat a fost soluție de acid acetic 0,3 M. La aceste valori mari ale solicitării vâscozitatea scade pronunțat la creșterea vitezei de forfecare, ceea ce arată că soluțiile au un comportament reologic de tip pseudoplastic (Figura 3.14). Pentru nici unul din experimente nu s-a înregistrat fenomenul de tixotropie. Pentru fiecare din reogramele prezentate în Figura 3.14 s-au stabilit ecuațiile de regresie, conform modelului adoptat (Ostwald–de Waele). Din aceste ecuații s-au calculat valorile indicelui de consistență și ale indicelui de curgere la concentrațiile și temperaturile menționate în Tabelul 3.3. Pentru soluțiile concentrate de carboximetilchitosan se poate aprecia că valorile indicelui de consistență (k) sunt puțin influențate de temperatură, ceea ce arată că la grade mici de substituție pot să apară modificări de configurație a lanțurilor macromoleculare care duc la creșterea rezistenței hidrodinamice a soluțiilor.

Tabelul 3.3: Valorile coeficienților de material din modelul Ostwald – de Waele.

c T	2%		2,5%		3%		3,5%	
	k [Pa.s ⁿ]	n	k [Pa.s ⁿ]	N	k [Pa.s ⁿ]	n	k [Pa.s ⁿ]	n
20 °C	0,080	0,65	0,028	0,87	0,026	0,92	0,024	0,95
30 °C	0,113	0,56	0,031	0,81	0,024	0,89	0,025	0,90
40 °C	0,140	0,50	0,027	0,79	0,023	0,86	0,026	0,86
50 °C	0,090	0,54	0,028	0,75	0,020	0,85	0,022	0,85

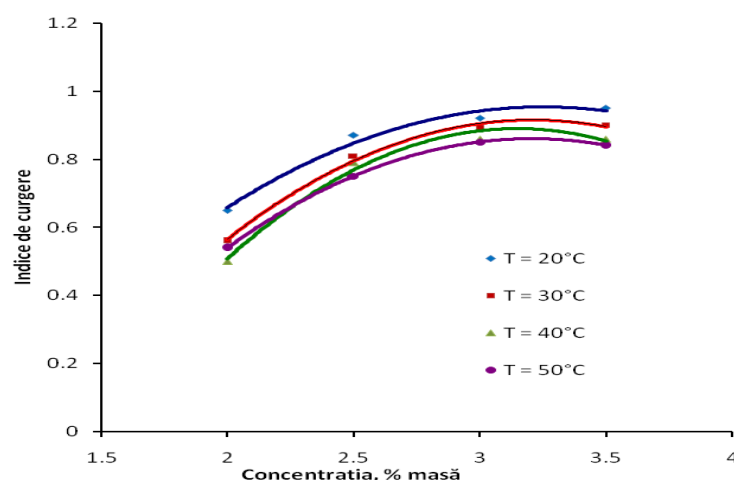


Figura 3.15: Variația indicelui de curgere în funcție de concentrație și temperatură.

Valorile indicelui de curgere sunt influențate în special de concentrația soluției. Reprezentările din Figura 3.15 arată că variația în funcție de concentrație este de tip polinomial (ecuațiile de regresie pentru fiecare temperatură de lucru sunt prezentate în Tabelul 3.4).

Tabelul 3.4: Ecuațiile indicelui de curgere

Temperatura	Ecuația de regresie	Indice de corelație
20 °C	$n = -0,19c^2 + 1,235c - 1,052$	$R^2 = 0,979$
30 °C	$n = -0,24c^2 + 1,540c - 1,555$	$R^2 = 0,993$
40 °C	$n = -0,29c^2 + 1,825c - 1,982$	$R^2 = 0,987$
50 °C	$n = -0,22c^2 + 1,410c - 1,400$	$R^2 = 1,0$

Modul de variație a indicelui de curgere în funcție de temperatură și concentrație arată că abaterea de la comportarea newtoniană este deosebit de importantă la concentrații sub 3% și temperaturi ridicate. În cazul soluțiilor concentrate la temperatura mediului, indicele de curgere depășește valoarea de 0,9 ceea ce arată o influență redusă a solicitării asupra vâscozității aparente. În aceste condiții, comportarea soluțiilor concentrate de carboximetilchitosan se apropie de cea a lichidelor newtoniene.

Principala concluzie a acestui studiu este că soluțiile de carboximetilchitosan se pot utiliza, în aceleași condiții de solicitare și temperatură ca și cele de chitosan, dar pentru concentrații mai mari, cel puțin duble, ceea ce conferă anumite avantaje în procesul de tratare la suprafața a hârtiei.

3.4.2 Evaluarea chitosanului și carboximetilchitosanului ca materiale de consolidare a hârtiei din documente îmbătrânite natural (carte veche)

3.4.2.1 Fundamentarea studiului și programul experimental

Fundamentarea cercetării: Hârtia este însă un material organic și este supusă acțiunii de degradare a factorilor fizici, chimici, biologici sau sociali. Ca urmare a acțiunii factorilor de degradare, suporturile papetare se deformează, se decolorează, se închid la culoare, se fisurează, mucegăiesc sau sunt atacate de insecte. Pentru a preveni deteriorarea totală a documentului se aplică tratamente de consolidare, care au ca obiective principale îmbunătățirea proprietăților mecanice și rigidizarea foi de hârtie, împiedicarea migrației cernelii pe suprafața documentului, redarea rezistenței la acțiunea acizilor și redarea rezistenței la penetrarea uleiului și a grăsimii.

În prezent, conservatorii și restauratorii utilizează în domeniul restaurării hârtiei eterii de celuloză, în special carboximetilceluloză și metilceluloză. Tratamentele de consolidare care utilizează acești derivați de celuloză au însă anumite limite, una dintre aceste limite fiind faptul că nu este îmbunătățită rezistența la penetrarea lichidelor, ci dimpotrivă măresc hidrofilia suprafeței. De aici a pornit ideea de a testa alte materiale în vederea utilizării lor ca agenți de consolidare a hârtiei (Ardelean, 2009a).

Programul experimental: Hârtia utilizată în acest studiu este fabricată în prima jumătate a sec. al XIX-lea, provine dintr-o colecție particulară și nu are valoare patrimonială. În urma procesului de îmbătrânire naturală, a acțiunii agenților externi, în special a umidității și probabil din cauza unei încheieri inițiale defectuoase, hârtia s-a degradat prezentând deformații, fragilizări, fisuri și pierderi de suport.

Schema generală a programului experimental este prezentată în Figura 3.16: după curățarea uscată, umedă, deacidifiere, uscare liberă pe hârtie de filtru, s-a aplicat tratamentul de consolidare pe bază de materiale convenționale (eteri celulozici) cât și pe bază de materiale neconvenționale, amidon și derivați de chitosan, cu și fără adaos de alchildimercetene, ca agent de hidrofobizare a suprafeței.

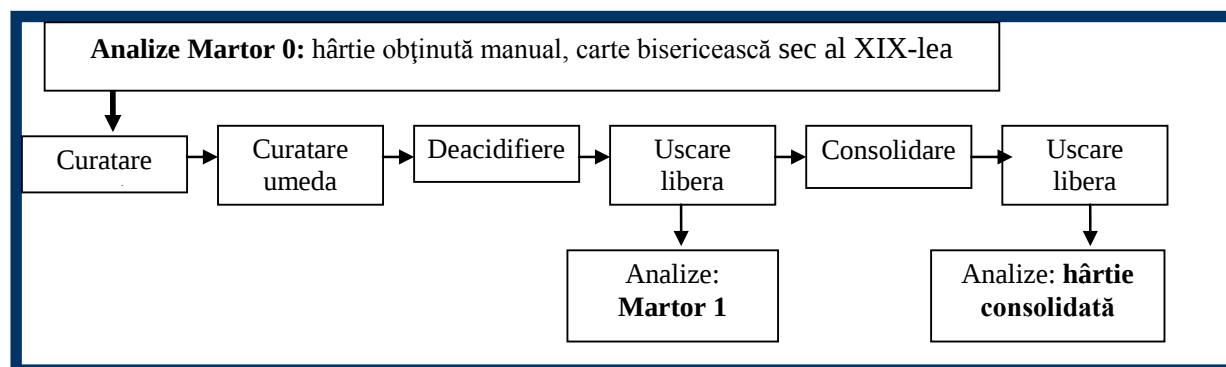


Figura 3.16: Etapele de lucru pentru evaluarea eficienței agenților de consolidare neconvenționali în restaurarea documentelor de arhivă pe suport papetar

3.4.2.2 Efectele aditivilor de consolidare asupra proprietăților hârtiei

Rezistența la tracțiune (Figura 3.17): Lungimea de rupere (LR) înregistrează creșteri importante în cazul tratamentelor cu CMC și CMCh, mult superioare celor cu MC și în special cu amidon. De altfel, se poate afirma că tratamentele cu CMCh, cu sau fără AKD, sunt mai eficiente decât cele cu CMC deoarece LR crește cu 1147 m/g acoperire CMCh și numai cu 963m/g în cazul CMC. O eficiență semnificativă are și tratamentul cu chitosan, când LR crește cu 806 m/g Ch.

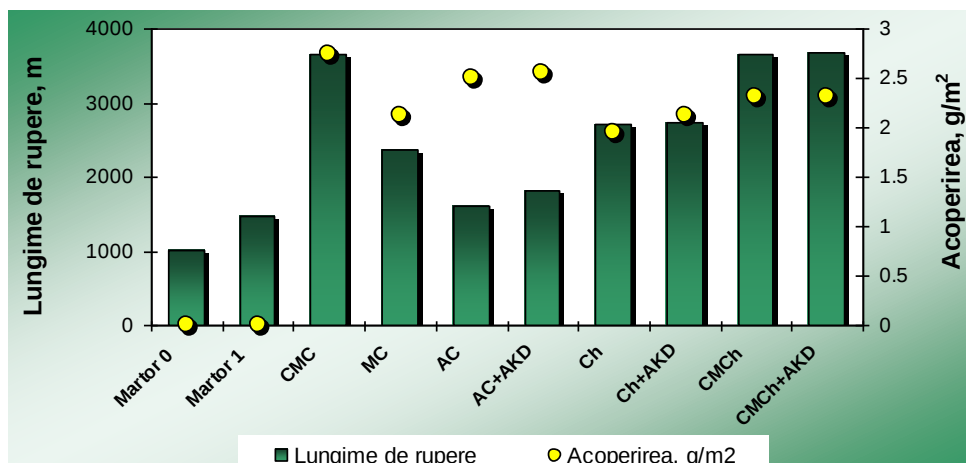


Figura 3.17: Efectele diferitor materiale de consolidare asupra lungimii de rupere, la gramaje ale stratului de acoperire (g aditiv / m²) corespunzătoare soluțiilor de aceeași concentrație (5g/L).

Rezistența la plesnire a arătat o evoluție similară cu cea a rezistenței la tracțiune pentru diferite tratamente de consolidare, respectiv eficiența (creșterea I_p / g aditiv s.u) scade în ordinea: CMCh > CMC > Ch > MC > AC. În cazul acestor tratamente, influența hotărâtoare asupra indicilor de rezistență o are lungimea lanțurilor macromoleculare și proprietățile reologice ale soluțiilor de tratare, respectiv uniformitatea filmelor. Astfel dacă se compară eficiența Ch-lui cu cea a CMCh-lui, rezultatele mai bune ale CMCh-lui sunt susținute de indicii reologici superiori, evidențiați în studiul de reologie.

Capacitatea de absorbție a apei: Rezultatele prezentate în Figura 3.19 arată că indicele Cobb scade semnificativ prin introducerea emulsiei de AKD în soluția de consolidare, atât comparativ cu proba de hârtie după dezacidificare, cât și cu cea tratată numai cu MC sau CMC. Efectul de înclăiere este mult mai evident în cazul tratamentului cu CMCh, care în absența AKD are capacitate mare de absorbție a apei. Acest rezultat este deosebit de important, cunoscute fiind efectele de degradare deosebit de grave pe care umiditatea le are asupra suporturilor papetare.

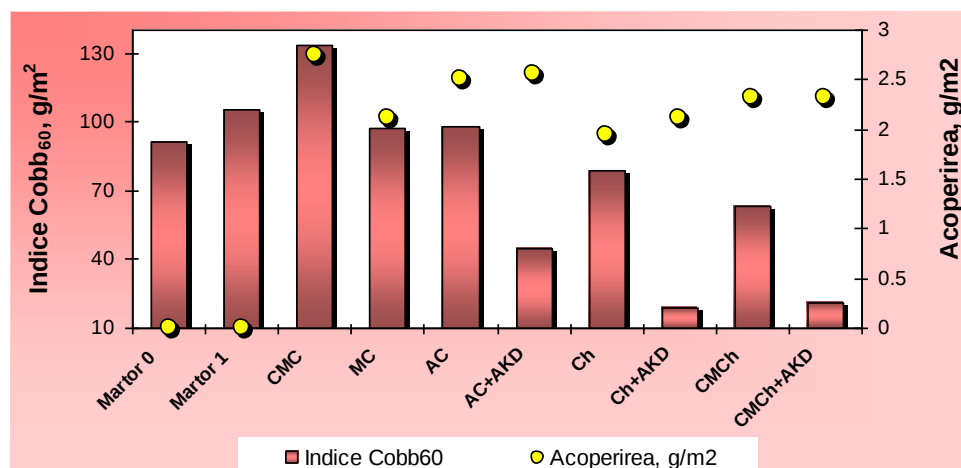


Figura 3.19: Efectele diferitor materiale de consolidare asupra absorbției apei (Cobb₆₀).

3.4.2.3 Evaluarea tratamentelor de consolidare prin microscopie AFM

Pentru a obține informații referitoare la modificările structurale obținute în urma tratamentului cu diferiți agenți de consolidare, s-a utilizat microscopia de forță atomică (Ion *et al.*, 2013). În urma tratamentelor de consolidare aplicate, s-au constatat schimbări atât la suprafața fibrelor din compoziția hârtiei, cât și a spațiilor interfibrilare. Pentru a obține cele mai corecte date de structură, fără să se zgârie suprafața probelor și fără a introduce artefacte s-a ales metoda semi-contact sau contact intermitent (Koljonen *et al.*, 2003; Todorciuc *et al.*, 2010).

Imaginile din Figura 3.21 evidențiază porțiuni din fibrele ce formează hârtia netratată și neuniformitatea acestora; se poate observa atât aranjarea fibrelor cât și existența golurilor de suprafață. Profilul bidimensional (Figura 3.22), realizat pe lungimea fibrei de la suprafață și imediata vecinătate a acesteia, a indicat de asemenea prezența spațiilor/golurilor disponibile pentru o eventuală umplere prin tratamente de suprafață.

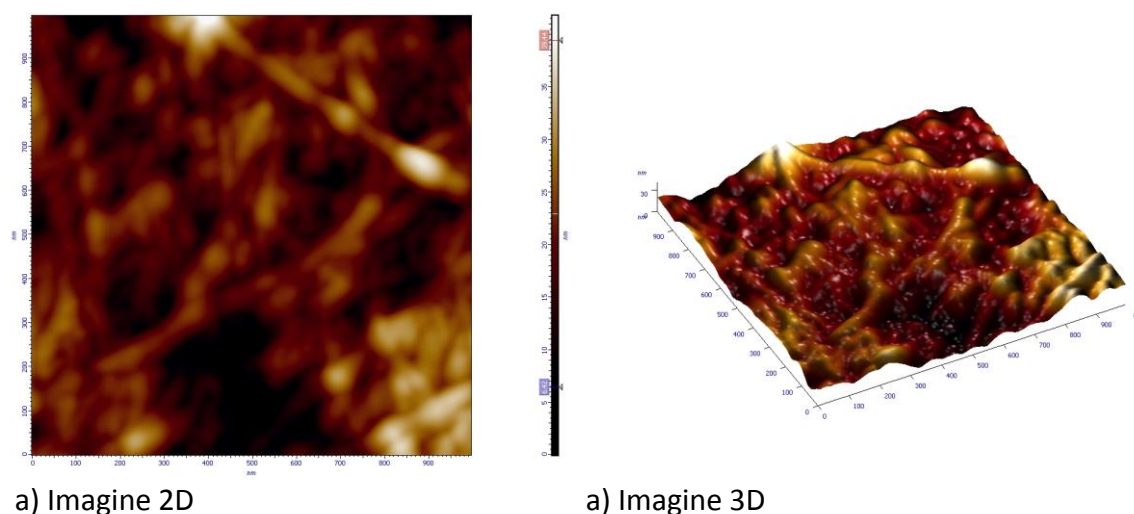


Figura 3.21: Imagini 2D și 3D ale suprafeței netratate (martor).

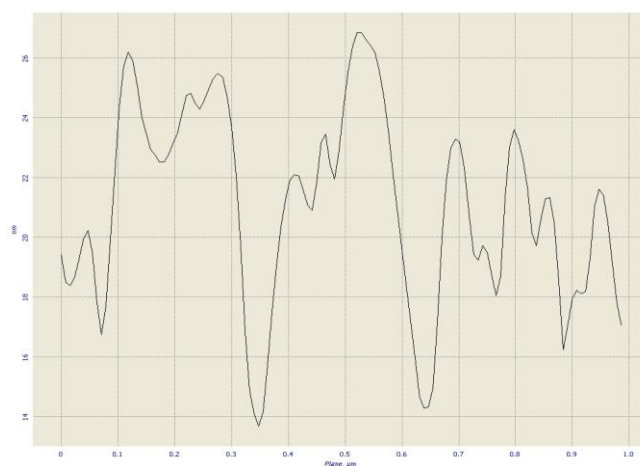


Figura 3.22: Profilul 2D al probei martor.

Utilizarea Ch+AKD pentru tratarea hârtiei a condus la modificări vizibile ale suprafeței fibrelor și la umplerea spațiilor interfibrilare generând o structură mai uniformă. Totuși, pe alocuri s-au observat spații interfibrilare rămase libere. Dar, scanările suprafețelor de hârtie tratată cu CMCh +AKD indică o acoperire mai uniformă a suprafeței fibrelor (Figura 3.29), precum și umplerea aproape completă a golurilor existente în hârtia netratată. Acoperirea bună, în general lipsită de neregularități (Figura 3.30) generează o imagine cu aspect de pânză fină.

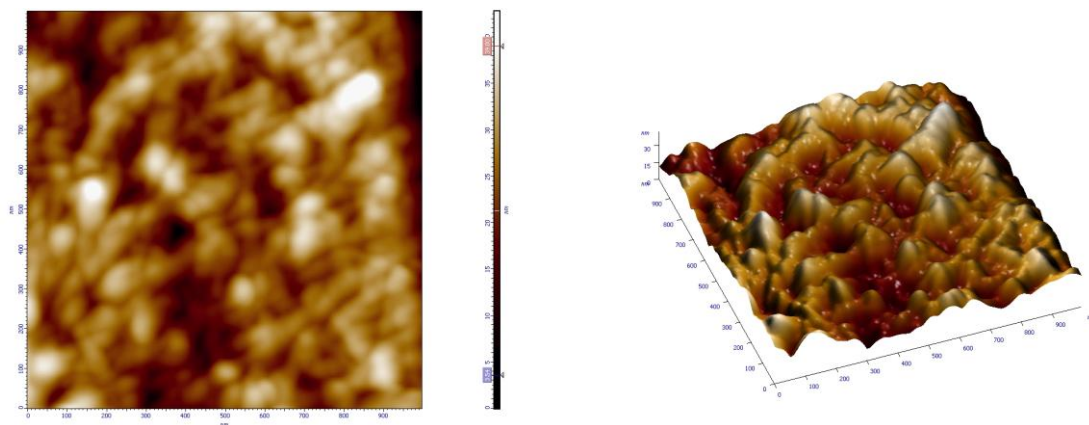


Figura 3.29: Imagini 2D și 3D ale suprafeței probei de hârtie tratată cu CMCh +AKD.

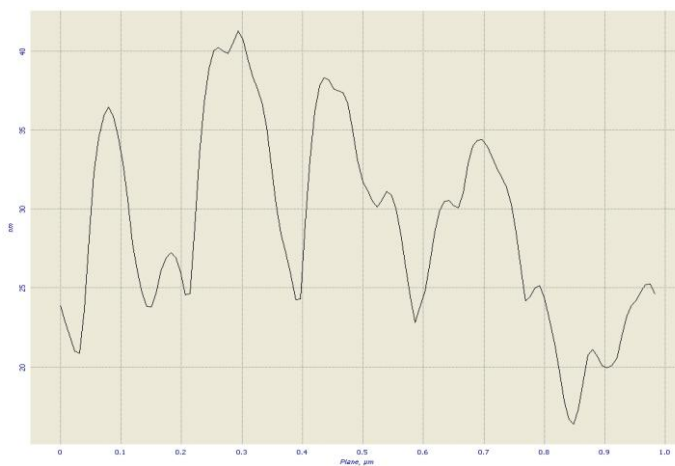


Figura 3.30: Profilul 2D al probei de hârtie tratată cu CMCh +AKD.

În concluzie se poate afirma că tratamentele cu Ch +AKD și CMCh +AKD conduc la o acoperire mult mai bună a substratului în comparație cu tratamentele cu MC sau CMC, care prezintă mici aglomerări la suprafață; imaginile 3D sunt sugestive, demonstrând că cea mai bună acoperire o asigură tratamentul cu CMCh +AKD care se adaptează foarte bine la caracteristicile originale ale substratului.

Concluzii: În acest studiu s-au evaluat comparativ eficiența unor materiale convenționale de consolidare a documentelor de arhivă (eteri celulozici – CMC și MC) și a unor materiale neconvenționale (chitosan – Ch, carboximetilchitosan – CMCh și amidon cationic - AC) la restaurarea unui document de arhivă de la începutul secolului al XIX-lea, pe hârtie din fibre textile obținută manual. Rezultatele obținute prin evaluarea proprietăților de rezistență și capacitatea de absorbție a apei au condus la următoarele concluzii:

- Proprietățile de rezistență în stare uscată a hârtiei se îmbunătățesc în toate cazurile dar, eficiența aditivilor (creșterea indicelui de rezistență pe un gram s.u a stratului de acoperire) scade în ordinea: CMCh > CMC > Ch > MC > AC.

- Materialele de consolidare testate, conduc la creșterea ușoară a pH-ului extractului apos, cu excepția chitosanului care produce o scădere nesemnificativă a pH-lui. CMC și CMCh au cel mai mare aport de alcalinitate și produc și cea mai mare creștere a pH-lui, ceea ce este un efect benefic în restaurare, în special când acesta este completat și de cele mai mari creșteri ale indicilor de rezistență.

- Diferențe semnificative între eterii de celuloză și derivații de chitosan s-au constatat cu privire la posibilitatea de reducere a capacității de absorbție a apei: în timp ce CMC și MC au condus chiar la ușoare creșteri, filmele de Ch și CMCh au dus la scăderi de cca. 25 – 30% ale

capacității de absorbție a apei; mai mult de atât, soluțiile de Ch și CMCh permit dozarea unui agent de înclieiere reactiv de tipul alchildimercetenei care asigură o reînclieiere excelentă a suprafeței hârtiei – capacitatea de absorbție a apei a scăzut de 4-5 ori în cazul acestor filme.

- Rezultatele excelente privind efectele derivaților de chitosan și în special CMCh, asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei au fost confirmate parțial și de analiza filmelor de polimer prin microscopie AFM care au arătat că: tratamentele cu Ch +AKD și CMCh +AKD conduc la o acoperire mult mai bună a substratului în comparație cu tratamentele cu eteri de celuloză.

3.4.3 Evaluarea eficienței pe termen lung a materialelor de consolidare

3.4.3.1 Fundamentarea studiului și programul experimental

Rezultatele studiului anterior au arătat că aplicațiile derivaților de chitosan și ale alchildimercetenei în domeniul conservării și restaurării hârtiei constituie o alternativă atractivă la aditivii convenționali pe bază de eteri de celuloză. Astfel, a apărut întrebarea dacă astfel de tratamente noi vor fi sau nu eficiente pe termen lung, motiv pentru care acest studiu își propune să evalueze eficiența pe termen lung a acestor materiale de consolidare.

Programul experimental (Figura 3.31): Evaluarea eficienței pe termen lung a materialelor de consolidare noi și convenționale s-a realizat prin tratamente de suprafață și îmbătrânire artificială a hârtiei obținută în laborator. Tratamentul de îmbătrânire accelerată s-a ales având în vedere acțiunea combinată a temperaturii și umidității, ca principali factori de degradare în timp a documentelor pe suport papetar - tratament cald și umed - 80 °C și 65% umiditate relativă, conform ISO 5630 partea a treia. Efectele acestui tratament de îmbătrânire accelerată au fost evidențiate prin măsurarea aceluiași caracteristici ale hârtiei ca în studiul precedent.

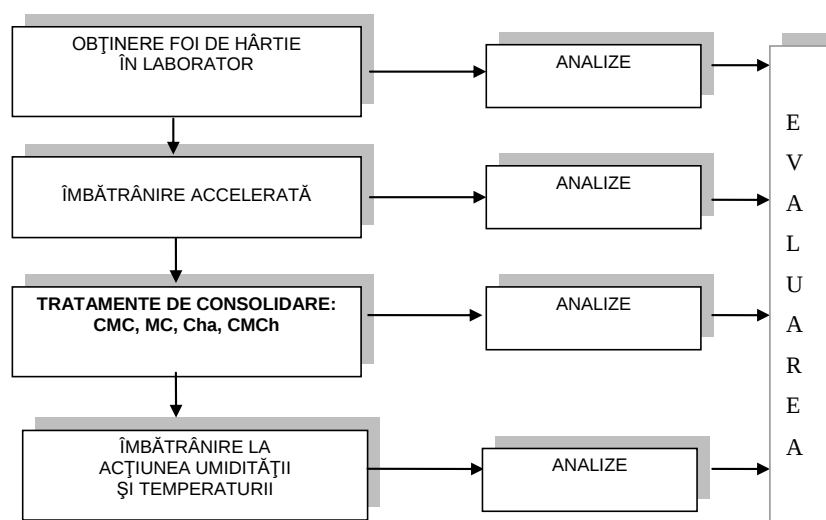


Figura 3.31: Schema de evaluare a eficienței tratamentelor de consolidare pe termen lung

3.4.3.2 Efectele aditivilor de consolidare asupra proprietăților hârtiei

Capacitatea de absorbție a apei (Figura 3.32): Așa cum era de așteptat, după expunere la acțiunea temperaturii și a umidității, gradul de înclieiere (evaluat prin capacitatea de absorbție a apei) este afectat într-o mare măsură pentru tratamentele cu eteri de celuloză, când absorbția apei crește cu 123% pentru CMC și cu 178% pentru MC. În cazul tratamentelor Ch și CMCh, scăderile sunt mult mai mici. Totuși trebuie remarcat faptul că deși indicele Cobb în valoare absolută este mai mare pentru tratamentele simple cu Ch/CMCh, aceste filme sunt mai puțin afectate de îmbătrânirea accelerată, comparativ cu cele care includ și AKD.

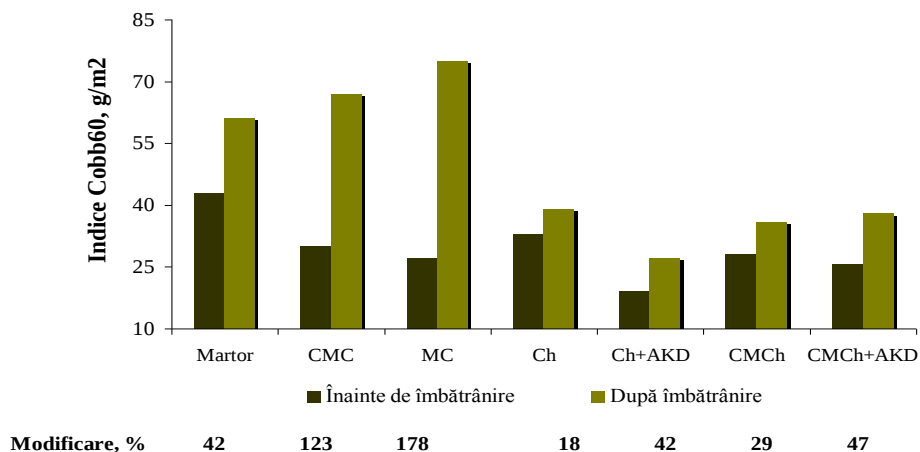


Figura 3.32: Efectul tratamentului temperatură-umiditate asupra indicelui Cobb₆₀.

Efectele asupra pH-ului extractului apos (Figura 3.33): În urma tratamentului de îmbătrânire accelerată, pH-ul prezintă scăderi în toate cazurile, ceea ce arată că în timpul tratamentului au avut loc procese chimice de degradare oxidativă cu formare de acizi organici. Scăderea cea mai pronunțată a pH-ului se înregistrează pentru tratamentele cu derivați de celuloză și este nesemnificativă pentru derivații de chitosan, în special pentru combinațiile acestora cu AKD ca agent de încheiere. Modificarea cea mai mică a pH-ului în cazul tratamentului Ch + AKD se corelează foarte bine cu cea mai mică capacitate de absorbție a apei (Figura 3.32).

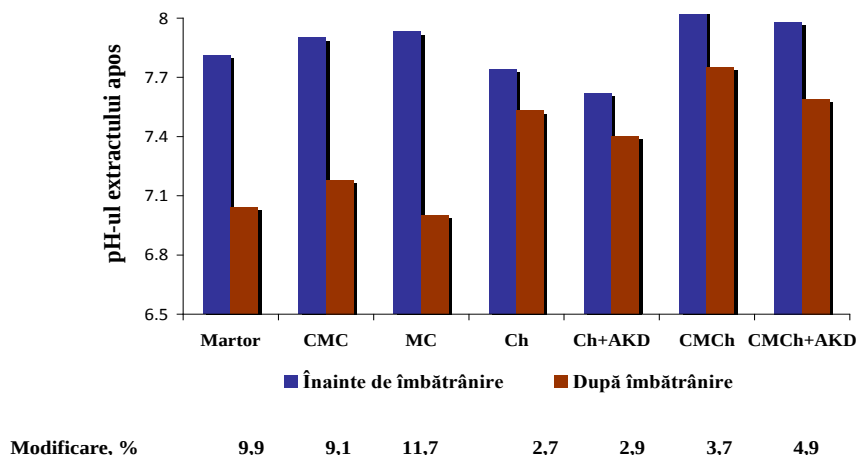


Figura 3.33: Efectul tratamentului temperatură-umiditate asupra pH-ului extractului apos.

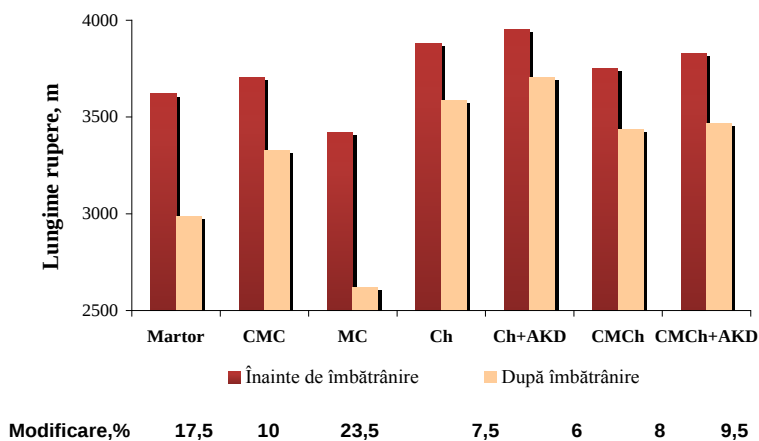


Figura 3.34: Efectul tratamentului temperatură-umiditate asupra rezistenței la tracțiune.

Rezistența la tracțiune (Figura 3.34): În urma îmbătrânirii accelerate la acțiunea umidității și a temperaturii, se remarcă faptul că umiditatea afectează rezistența hârtiei tratate. Scăderea cea mai mare se înregistrează pentru MC și cea mai mică pentru Ch + AKD. Aceste rezultate sunt în acord cu schimbările pH-lui extractului apos și confirmă din nou că limitarea absorbției apei este o necesitate în tratamentele de restaurare.

Concluzii: Metoda de îmbătrânire accelerată prin tratament combinat temperatură–umiditate a hârtiei s-a dovedit un instrument util pentru evaluarea eficienței în timp a materialelor de consolidare studiate. Rezultatele permit următoarele remarci:

- Filmele de eteri celulozici, în special metilceluloza prezintă stabilitate redusă la acțiunea îndelungată a temperaturii și umidității, ceea ce conduce la modificări atât la nivelul structurii filmelor de polimer - creșterea considerabilă a capacității de absorbție a apei, precum și la degradări structurale ale hârtiei – reducerea indicilor de rezistență.

- Stabilitatea cea mai bună la tratamentul de îmbătrânire accelerată s-a înregistrat pentru tratamentele simple cu chitosan și carboximetilchitosan. Tratamentele combinate constând din derivați de chitosan și AKD ca material de hidrofobizare au o stabilitate mai mică la îmbătrânire, care ar putea fi pusă pe seama pierderii încheierii ca rezultat al degradării AKD.

Capitolul 4: Studiul privind mecanismele comportării chitosanului ca sorbent pentru unii poluanți toxici din apele uzate

4.1 Adsorbția pe chitosan a metalelor grele (Pb și Cu) din apă

4.1.1. Obiectivele, oportunitatea și conceptul studiului

Oportunitatea studiului: Studiul de literatură a relevat clar că metodele actuale de separare a metalelor grele din diferiți efluenți industriali au eficiență redusă și nu permit eliminarea integrală a problemelor de mediu. Pe de altă parte, chitosanul a atras un interes considerabil în tratarea apelor uzate, datorită unei combinații unice de proprietăți, precum biocompatibilitate, biodegradabilitate, capacitate de coagulare și complexare, schimbător de ioni (Onesippe, 2005).

Majoritatea studiilor referitoare la adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe chitosan au ca scop principal evaluarea eficienței de adsorbție a diferitor tipuri de chitosan. Dar, până în prezent nu sunt raportate studii sistematice privind acțiunea simultană a factorilor de influență și impactul acestora asupra mecanismelor de interacțiune dintre chitosan ca material adsorbție și ionii metalelor grele. Astfel, îndepărtarea ionilor metalelor grele din apele provenite din activități industriale rămâne încă o problemă de interes științific actual, iar acesta a fost principalul motiv care a stat la baza conceperii și elaborării acestui studiu.

Obiectivele studiului: °Evaluarea influenței diferitor parametri de lucru asupra eficienței de adsorbție a metalelor grele și a coloranților organici din apele uzate; ° Modelarea cinetică și termodinamică a procesului de adsorbție în scopul înțelegerii mecanismelor de adsorbție care să permită adaptarea și optimizarea parametrilor de adsorbție pentru ape uzate din diferite procese industriale.

Conceptul studiului: Adsorbția ionilor metalici pe chitosan se bazează pe reacții de echilibru, astfel încât eficiența procesului de adsorbție a ionilor metalici va depinde atât de proprietățile superficiale ale chitosanului, cât și de condițiile experimentale de lucru. Conceptul studiului constă în evaluarea individuală a fiecărui parametru care poate influența echilibrele reacțiilor de interacțiune, precum și modelarea cinetică și termodinamică a procesului de adsorbție pentru cele două tipuri de ioni metalici.

4.1.2 Influența parametrilor de lucru asupra procesului de adsorbție

4.1.2.1 Influența pH-ului inițial al soluției apoase de ioni metalici

În procesele de adsorbție a ionilor metalici pe diferiți sorbenți, pH-ul inițial este un parametru important mai ales atunci când sunt utilizate pentru depoluarea apelor uzate deoarece, în acest caz valoarea inițială de pH-lui variază într-un domeniu foarte larg.

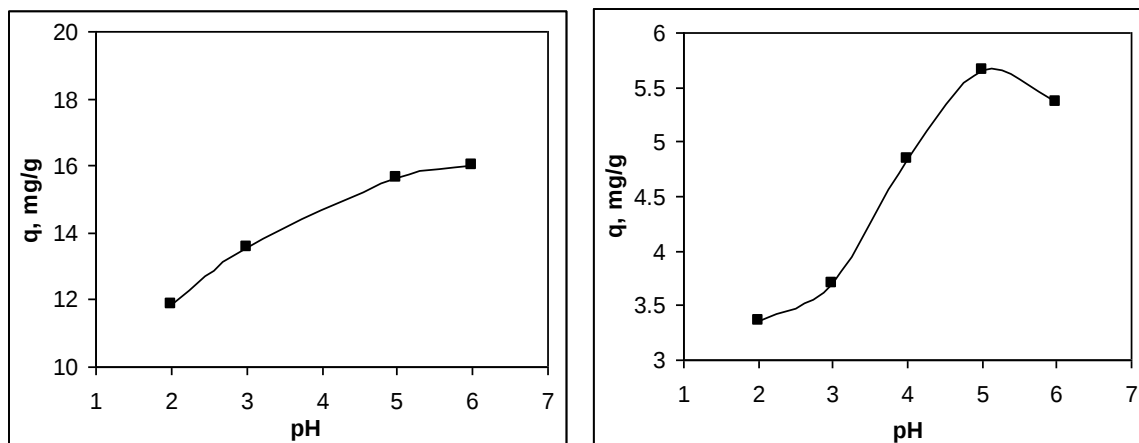


Figura 4.1: Influența pH-ului soluției inițiale asupra eficienței adsorbției ionilor de Pb(II) (a) și respectiv, Cu(II) (b) pe chitosan, la valori constante ale celorlalți parametri.

Așa cum se poate observa (Figura 4.1), cantitatea de ioni metalici reținută pe chitosan (q , mg/g) crește odată cu mărirea pH-ului inițial al soluției apoase. Plecând de la aceste constatări, se poate spune că adsorbția pe chitosan a ionilor metalici Pb(II) și respectiv, Cu(II) are loc cu eficiența cea mai mare în soluții netamponate, la o valoare a pH-ului soluției inițiale în jur de 6,0 în cazul ionilor de Pb(II) și respectiv la o valoare a pH-ului soluției inițiale în jur de 5,0 în cazul ionilor de Cu(II). Dependența clară a eficienței procesului de sorbție a ionilor metalici considerați de pH-ul inițial al soluției apoase sugerează că interacțiunile electrostatice dintre sarcinile negative ale grupărilor funcționale de pe suprafața sorbentului și ioni metalici încărcăți pozitiv, poate fi unul dintre mecanismele specifice ale acestui proces (Qin *et al.*, 2006). Pe de altă parte, valorile pH-lui optim de 5-6 arată că reacțiile de complexare au de asemenea un rol important în procesul de sorbție.

4.1.2.2 Influența dozei de chitosan

Pentru evaluarea influenței dozei de chitosan, 25 mL de soluție apoasă ce conține ioni de Pb(II) și respectiv, Cu(II) de concentrație constantă, cu pH inițial optim, au fost amestecate cu cantități diferite de chitosan, la temperatură constantă (20 ± 2 °C).

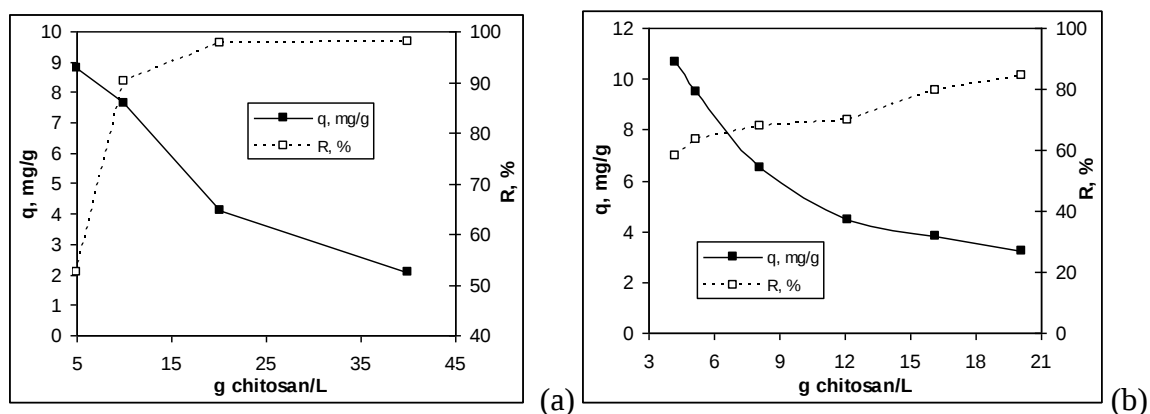


Figura 4.2: Influența dozei de chitosan asupra eficienței procesului de sorbție a ionilor de a) Pb(II) și b) Cu(II) la valori constante ale celorlalți parametri.

În Figura 4.2 se poate observa că odată cu creșterea dozei de sorbent, randamentul de separare a ionilor metalici (R , %) crește consistent. Pe de altă parte, cantitatea de ion metalic reținută pe unitatea de masă de sorbent (q , mg/g) prezintă un maxim corespunzător valorii de 5 g chitosan/L pentru Pb(II) și de 4 g chitosan/L pentru Cu(II). Creșterea în continuare a dozei de chitosan determină scăderea capacității de adsorbție. Această evoluție poate fi atribuită creșterii numărului de centrii activi (grupări funcționale superficiale) odată cu mărirea dozei de chitosan până la atingerea unui punct de maxim. Scăderea după acest maxim ar putea fi explicată prin tendința de aglomerare a particulelor de chitosan la concentrații mai mari, astfel că suprafața de adsorbție disponibilă nu mai crește (Ucun *et al.*, 2003).

4.1.2.3 Influența concentrației inițiale a ionilor metalici [Pb(II), Cu(II)]

Pentru a evidenția influența concentrației inițiale a ionilor metalici în soluție, studiile experimentale au fost realizate prin punerea în contact a unor cantități de chitosan exact cântărite cu 25 mL soluție apoasă de Pb(II) și respectiv, Cu(II) de concentrații diferite, la pH constant și temperatură constantă (20 °C). Rezultatele obținute (Figura 4.3) arată că mărirea concentrației inițiale a ionilor metalici în domeniul de concentrație studiat determină scăderi considerabile ale randamentului de sorbție și creșteri foarte importante ale cantității de ion metalic reținută pe unitatea de masă de sorbent (Asandei *et al.*, 2009; Asandei *et al.*, 2010 a; Asandei *et al.*, 2010 b). Această variație, în sens contrar a celor doi parametri cantitativi poate fi atribuită creșterii raportului dintre numărul de ioni metalici din soluția apoasă și numărul limitat de centri activi disponibili de pe suprafața sorbentului (Ucun *et al.*, 2003). Atunci când în soluția apoasă concentrația ionului metalic este mare, majoritatea grupărilor funcționale ale sorbentului sunt deja ocupate și în consecință difuzia ionilor metalici spre grupările funcționale nereacționate (libere), care se găsesc în interiorul granulelor de sorbent, este îngreunată.

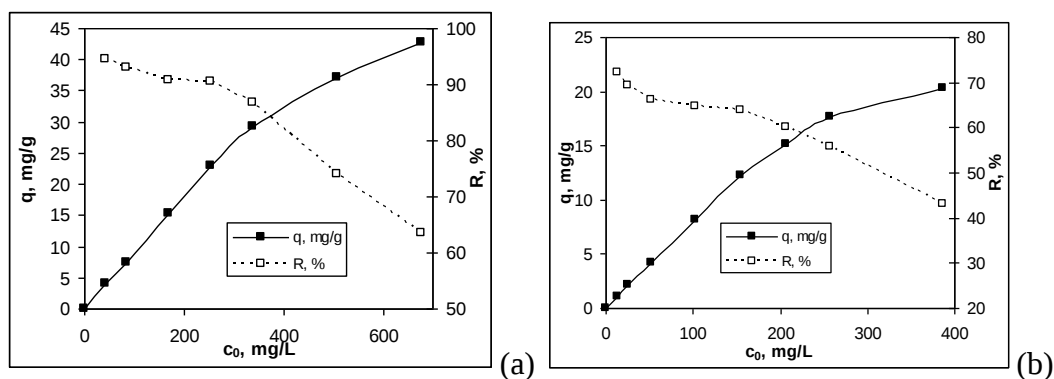


Figura 4.3: Influența concentrației inițiale a ionului metalic (c_0) asupra eficienței de sorbție a ionilor de a) Pb(II) și b) Cu(II), la valori constante ale celorlalți parametri.

Plecând de la aceste observații se poate afirma că în procesul de adsorbție pe chitosan al ionilor metalici considerați sunt implicate predominant grupările funcționale de pe suprafața sorbentului, iar interacțiunile dintre acestea și ioni metalici sunt cel mai probabil de tip electrostatic sau de complexare. Ioni metalici din apropierea grupărilor funcționale tind să interacționeze predominant cu centri activi care au disponibilitatea (geometrică) cea mai mare, iar odată ce acești centri activi sunt ocupați, apar împiedicări sterice care limitează foarte mult pătrunderea altor ioni din soluție spre grupări funcționale rămase libere.

4.1.2.4 Influența duratei de contact

Valoarea timpului pentru atingerea stării de echilibru la contactul dintre cele două faze este un alt parametru important în caracterizarea proceselor de sorbție a ionilor metalici din soluții apoase pe sorbenți solizi. O valoare nesatisfăcătoare a timpului de contact (prea mare) limitează utilizarea practică a procesului de sorbție, chiar dacă eficiența sa este mare.

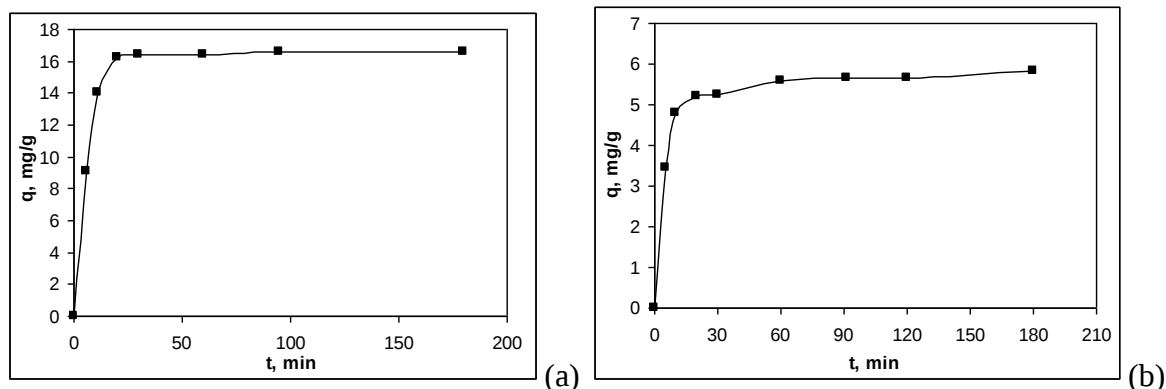


Figura 4.4: Efectul timpului de contact asupra adsorbției pe chitosan (mg/g chitosan) a ionilor de a) Pb(II) și b) Cu(II) din soluții apoase, la valori optime a celorlalți parametri.

Datele prezentate în Figura 4.4 arată că în prima etapă, cantitatea de ioni metalici reținută pe unitatea de masă de sorbent crește cu mărirea timpului de contact. Această comportare este datorată probabil numărului mare de centri activi disponibili de pe suprafața sorbentului pentru procesul de adsorbție. După această etapă inițială, viteza procesului de sorbție devine mult mai lentă în apropierea echilibrului, care se obține practic după 35 min în cazul ionilor de Pb(II) și respectiv după 20 min în cazul ionilor de Cu(II). Valorile lui q obținute în aceste condiții, inclusiv valorile timpului de înjumătățire ($t_{1/2}$) arată că procesul de adsorbție pe chitosan al ionilor de Pb(II) și Cu(II) este rapid și este în principal controlat de interacțiunile electrostatice dintre ioni metalici și grupările funcționale de pe suprafața sorbentului.

4.1.2.5 Influența temperaturii

Efectul temperaturii asupra eficienței adsorbției ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe chitosan a fost studiat la trei valori diferite de temperatură, pentru diferite concentrații ale ionilor metalici în soluție apoasă. În acest caz, separarea fazelor prin filtrare s-a realizat după 4 ore, perioadă de timp suficient de mare pentru atingerea echilibrului de sorbție, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 4.5.

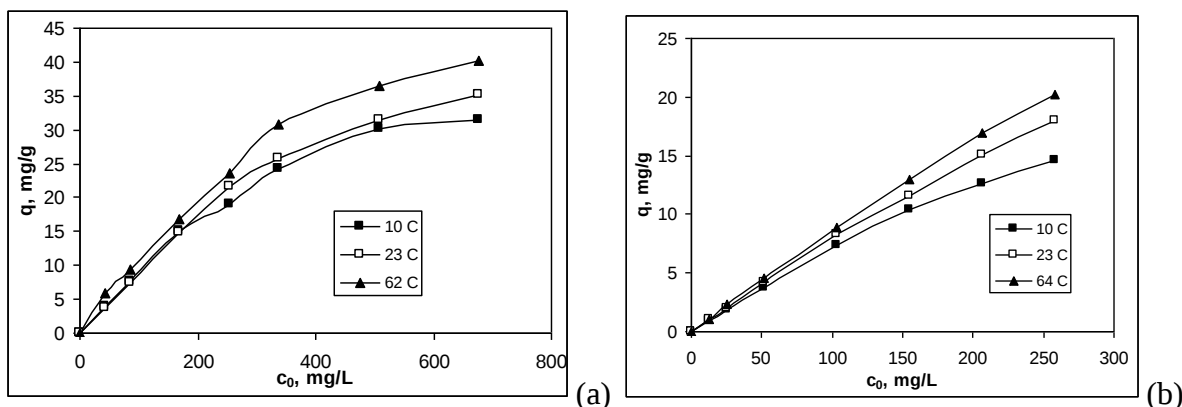


Figura 4.5: Eficiența procesului de adsorbție pe chitosan - a) ioni de Pb(II); b) ioni de Cu(II), în funcție de concentrația inițială a soluției, la trei nivele de temperatură.

Se poate concluziona că mărirea temperaturii are o influență favorabilă dar, nu semnificativă asupra procesului de adsorbție a ambilor ioni metalici studiați. Efectul este mai pronunțat la concentrații mai mari ale ionilor metalici în soluția inițială. Această influență ar putea fi explicată prin faptul că odată cu mărirea temperaturii cel mai probabil, crește mobilitatea ionilor metalici și implicit viteza de difuzie a acestora din masa de soluție spre suprafața sorbentului, precum și viteza de difuzie de la suprafață către structura internă a particulelor. O

astfel de comportare este considerată ca fiind una tipică pentru adsorbția ionilor metalici pe materiale solide și a fost menționată în literatură (Gerente *et al.*, 2007; Febrianto *et al.*, 2009).

4.1.4 Modelarea echilibrului de adsorbție

4.1.4.1 Izoterme de sorbție

Izotermele de adsorbție a ionilor Pb(II) și Cu(II) pe chitosan: Izotermele de adsorbție permit obținerea informațiilor legate de natura interacțiunilor dintre sorbit și sorbent, mecanismul procesului de adsorbție și eficiența sorbentului din punct de vedere aplicativ. Izotermele se obțin reprezentând grafic cantitatea de ion metallic reținută pe unitatea de masă de sorbent (q , mg/g) în funcție de concentrația de echilibru a ionului metallic (c , mg/L) și arată distribuția ionului metallic între cele două faze ale sistemului (Gardea-Torresdey *et al.*, 1990).

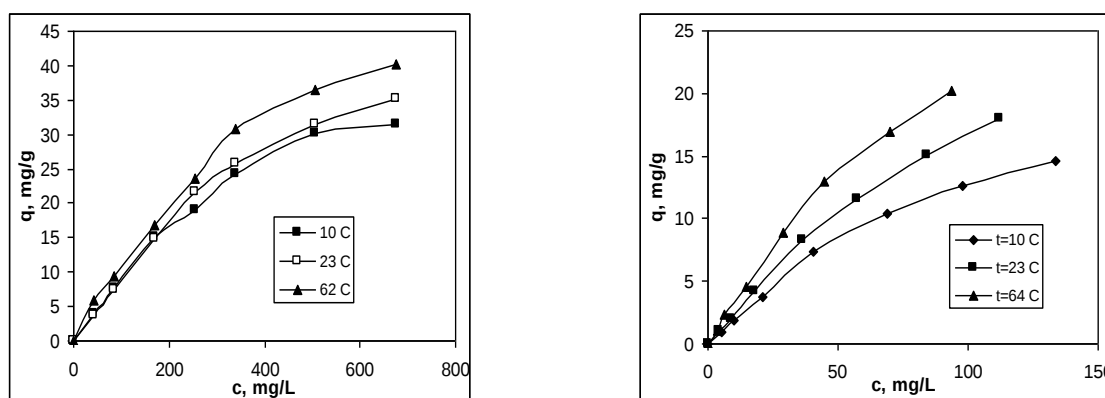


Figura 4.9: Izotermele de adsorbție a ionilor de Pb(II) – (a) și Cu(II) – (b) pe chitosan.

În cazul adsorbției pe chitosan a ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) izotermele de adsorbție obținute experimental sunt neliniare și sunt alcătuite din două regiuni (Figura 4.9): în prima regiune, corespunzătoare concentrațiilor mici ale ionilor metalici, echilibrul de adsorbție decurge rapid pentru toate valorile de temperatură studiate; în regiunea a II-a, echilibrul de adsorbție se stabilește mult mai lent și această evoluție este caracteristică valorilor mari ale concentrației ionilor metalici studiați. Această evoluție indică faptul că etapa de difuzie intra-particulă nu este determinantă dar, acest proces elementar contribuie într-o oarecare măsură la viteza globală a procesului.

4.1.4.2 Modelele izotermelor de adsorbție

În modelarea termodinamică a echilibrului de adsorbție pe chitosan a ionilor Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase, punctul de plecare îl reprezintă izotermele de adsorbție obținute experimental (Figura 4.9). Constantele caracteristice proceselor de adsorbție pe chitosan a ionilor metalici studiați au fost obținute utilizând ecuațiile liniare ale modelelor izotermelor de adsorbție Langmuir și Freundlich. Reprezentarea grafică a formelor liniarizate ale modelelor Langmuir și Freundlich sunt ilustrate în figurile 4.10 și 4.11. Valorile coeficienților de corelație (R^2) obținute pentru dependențele liniare (Tabelul 4.7) arată că procesul de adsorbție este descris cel mai bine de modelul Langmuir. Acest lucru permite ipoteza că suprafața sorbentului poate fi considerată omogenă, iar reținerea ionilor de Pb(II) și Cu(II) are loc într-un singur strat, compact.

Constanta n din modelul Freundlich, care permite estimarea intensității de adsorbție a ionului metallic pe un sorbent dat (Ucun *et al.*, 2003), este mai mare decât 1, pentru ambii ioni metalici studiați, ceea ce arată că adsorbția pe chitosan a ionilor de Pb(II) și Cu(II) este un proces eficient chiar și pentru concentrații mari ale ionilor metalici. Valorile obținute pentru constanta Freundlich (K_F), care este o măsură a gradului de adsorbție a unui ion metallic dat, sugerează că

între ioni de Pb(II) și respectiv Cu(II) din soluția apoasă și grupările funcționale ale sorbentului au loc interacțiuni puternice, de natură chimică. Mai mult, creșterea valorii lui K_F odată cu mărirea temperaturii indică o eficiență mai mare a adsorbției la temperaturi ridicate, iar această variație este mult mai pronunțată în cazul adsorbției ionilor de Pb(II) pe chitosan decât în cazul ionilor de Cu(II).

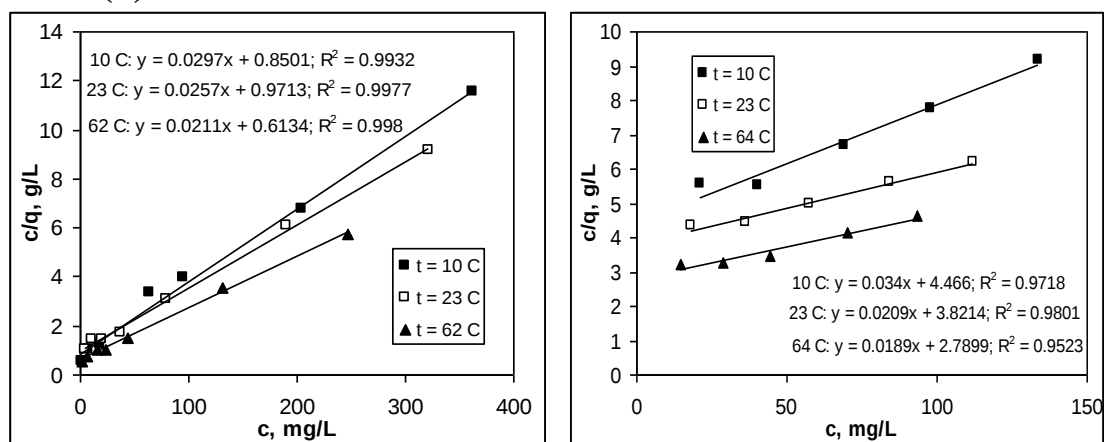


Figura 4.10: Reprezentarea liniară a modelului Langmuir pentru adsorbția ionilor de Pb(II) – (a) și respectiv, Cu(II) – (b) pe chitosan.

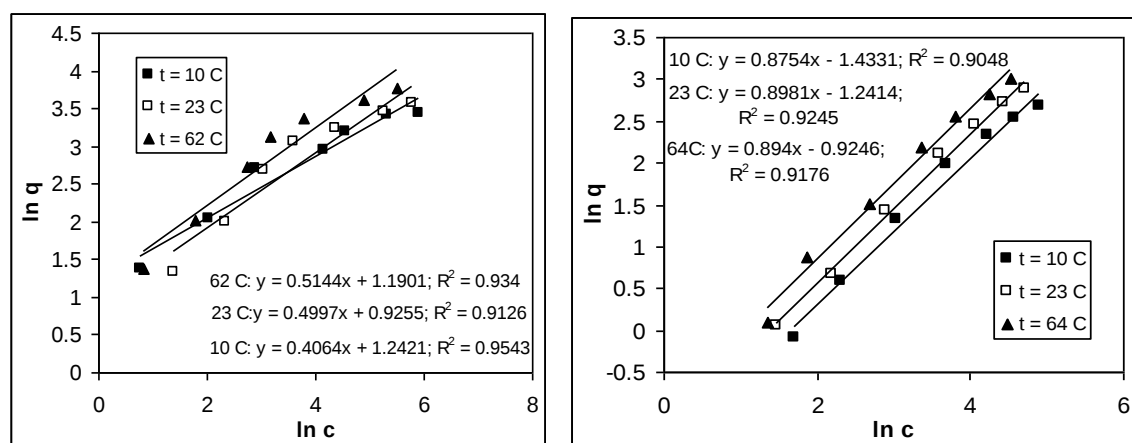


Figura 4.11: Reprezentarea liniară a modelului Freundlich pentru adsorbția ionilor de Pb(II) – (a) și respectiv Cu(II) – (b) pe chitosan.

Tabelul 4.7: Valorile constantelor caracteristice modelelor Langmuir și Freundlich obținute pentru adsorbția ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) pe chitosan.

Modelul Langmuir							
t, °C	Pb(II)			t, °C	Cu(II)		
	R^2	$q_{\max}$, mg/g	K_L , L/mg		R^2	$q_{\max}$, mg/g	K_L , L/mg
10	0,9932	33,67	0,035	10	0,9718	29,41	0,0076
23	0,9801	38,91	0,026	23	0,9126	47,85	0,0055
62	0,9523	47,39	0,024	64	0,9543	52,91	0,0047
Modelul Freundlich							
t, °C	Pb(II)			t, °C	Cu(II)		
	R^2	n	K_F , mg L ^{1/n} /g mg ^{1/n}		R^2	n	K_F , mg L ^{1/n} /g mg ^{1/n}
10	0,9340	1,944	3,287	10	0,9048	1,142	0,238
23	0,9126	2,001	2,523	23	0,9246	1,113	0,288
62	0,9543	2,461	3,463	64	0,9176	1,118	0,397

Capacitatea maximă de adsorbție a monostratului ($q_{\max}$, mg/g), calculată cu ajutorul ecuațiilor modelului Langmuir, variază direct proporțional cu temperatura și depinde de natura ionului metalic din soluția apoasă. Valorile mari ale constantelor Langmuir (K_L) sugerează că între grupările funcționale superficiale ale sorbentului și ionii metalici au loc interacții puternice, indiferent de temperatură. Rezultatele sugerează că adsorbția pe chitosan a ionilor de Pb(II) și Cu(II) decurge predominant cel mai probabil prin interacțiunile dintre ionii metalici din soluția apoasă și grupările funcționale de pe suprafața sorbentului până la formarea unui monostrat, acest proces fiind cu atât mai intens cu, cât disponibilitatea grupărilor funcționale de pe suprafața sorbentului este mai mare.

Concluzii: Studiul adsorbției ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) din soluții apoase pe chitosan a avut ca principal obiectiv evaluarea factorilor de influență și a mecanismelor de adsorbție. Rezultatele obținute experimental permit următoarele concluzii:

- Principalii parametri care influențează eficiența procesului de adsorbție pe chitosan a ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) sunt pH-ul și concentrația soluției inițiale; capacitatea de adsorbție (cantitatea de ion metalic adsorbit pe unitatea de masă de sorbent) și randamentul de separare cresc cu mărirea pH-ului soluției inițiale și ating valori maxime la pH $\sim 6,0$ în cazul ionilor de Pb(II) și la pH $\sim 5,0$ în cazul ionilor de Cu(II); capacitatea de adsorbție crește odată cu mărirea concentrației inițiale a ionilor în soluția apoasă, în timp ce randamentul de separare din soluție scade în aceleași condiții.

- Eficiența retenției ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) pe chitosan crește odată cu mărirea timpului de contact dintre cele două faze și a dozei de chitosan; durata de contact la echilibru poate fi stabilită în domeniul 1,5 – 2 ore în funcție de ceilalți parametri ai procesului de adsorbție; optimizarea dozei de chitosan trebuie să se facă în principal în funcție de concentrația inițială a soluției și tipul de ion metalic din soluție.

- Din punct de vedere cinetic și termodinamic, adsorbția ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) pe chitosan din soluții apoase este descrisă cel mai bine de modelul Langmuir de adsorbție în monostrat, care a dat valorile cele mai mari ale coeficienților de corelație (R^2); etapa determinantă de viteză a procesului de adsorbție este interacțiunea chimică (cel mai probabil de complexare) dintre ionii de Pb(II) și respectiv Cu(II) și grupările funcționale de la suprafața chitosanului; valorile apropiate ale constantelor de viteză obținute în cazul ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) arată că interacțiunile chimice care au loc la adsorbție sunt influențate prea puțin de natura ionului metalic, ceea ce indică existența unor interacțiuni fizico-chimice care depind de proprietățile superficiale ale sorbentului și dimensiunea ionului metalic.

4.2 Adsorbția pe chitosan a coloranților acizi din apă

4.2.1. Oportunitatea și obiectivele studiului

Oportunitatea studiului: Coloranții sintetici fac parte din categoria substanțelor xenobiotice, fiind utilizați în diferite industrii, precum cea textilă, alimentară, cosmetică sau în prepararea vopselelor și cernelurilor. Prezența acestor substanțe în efluenții evacuați în apele curgătoare a devenit în ultimii ani o problemă serioasă de mediu, datorită cantităților mari de coloranți utilizați și diversității lor structurale. Asemănător coloranților reactivi solubili în apă, eliminarea coloranților acizi din efluenți este deosebit de dificilă deoarece, aceștia nu răspund tratamentelor convenționale.

Literatura de specialitate evidențiază mai multe metode de îndepărtare a coloranților din soluții dintre care, metodele de adsorbție convenționale și neconvenționale ocupă un rol important. Există puține studii care se referă la adsorbția coloranților pe chitosan (Crini, 2006; Gupta & Suhas, 2009), acestea vizând diferite teste de eficacitate a chitosanului ca sorbent. Totuși, nu se remarcă existența unor studii care să abordeze înțelegerea mecanismelor de

adsorbție a acestor coloranți pe chitosan și care să analizeze în detaliu acțiunea simultană a diferitor factori de influență.

Obiectivul general al acestor investigații este identificarea parametrilor optimi pentru separarea eficientă a coloranților acizi din apele uzate prin adsorbție pe chitosan solid.

Conceptul studiului se bazează pe derularea următoarelor etape: ° Alegerea tipului de colorant și stabilirea parametrilor care pot influența procesul de adsorbție; ° Analiza influenței parametrilor experimentali asupra eficienței de adsorbție pe chitosan, atât sub aspectul adsorbției efective pe unitatea de masă de adsorbent (mg colorant/g chitosan), cât și al potențialului de separare (gradul de separare al coloranților din apa uzată, %); ° Modelarea cinetică și termodinamică a proceselor de adsorbție în baza datelor privind influența parametrilor de lucru și evaluarea mecanismelor de adsorbție a coloranților acizi pe suprafața chitosanului.

4.2.2. Alegerea tipului de colorant și a parametrilor de lucru

Alegerea tipului de colorant: Colorantul AG9 (Acid Green 9) a fost ales pentru studiul privind eliminarea coloranților sintetici din apele uzate prin adsorbție pe chitosan deoarece, acest tip de colorant acid este frecvent utilizat în industria textilă și ridică serioase probleme de poluare a efluenților. Colorantul AG9 este un colorant trifenilmetanic sub formă de sare a acidului sulfonic, care îi conferă o bună solubilitate în apă.

Stabilirea parametrilor experimentali: Deși chitosanul a fost studiat ca adsorbant pentru diferite tipuri de coloranți din industria textilă, până în prezent nu sunt raportate cercetări privind adsorbția AG9 pe chitosan. În acest context, parametrii de lucru ai programului experimental s-au stabilit considerând factorii care pot influența proprietățile materialelor adsorbante și respectiv ale colorantului, care în final determină mecanismele de interacțiune fizico-chimică dintre aceștia și eficiența procesului de adsorbție. Având în vedere obiectivele acestui studiu, evaluarea procesului de adsorbție a colorantului anionic AG9 pe chitosan a vizat analiza influenței următorilor factori: pH-ul inițial al soluției de colorant, durata de contact, concentrația inițială a colorantului, concentrația chitosanului, temperatura și concentrația în electroliți.

4.2.3 Analiza factorilor care influențează eficiența de adsorbție a colorantului AG9

4.2.3.1 Influența pH-ului inițial al soluției de colorant

Rezultatele privind influența pH-ului inițial asupra eficienței adsorbției colorantului AG9 și asupra pH-ului final sunt prezentate în Figura 4.14.

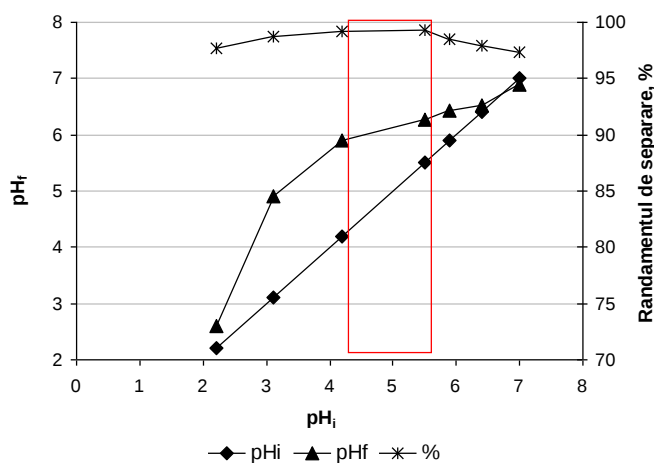


Figura 4.14: Influența pH-ului inițial asupra eficienței adsorbției ionilor de AG9 pe chitosan și asupra pH-ului soluției după adsorbție.

Observația generală este că pH-ul inițial al soluției nu are o influență semnificativă asupra gradului de imobilizare a moleculelor de colorant AG9 pe chitosan. Totuși, variația

randamentului de adsorbție în funcție de pH-ul inițial dă unele informații importante cu privire la mecanismele de adsorbție a colorantului pe chitosan deoarece pH-ul inițial (pH_i) al soluției de colorant influențează densitatea de încărcare ionică la suprafața particulelor de chitosan. Evoluția capacității de adsorbție indică faptul că interacțiunea electrostatică între grupele cationice de la suprafața chitosanului și cele anionice ale colorantului nu este singurul mecanism de adsorbție. Când pH-ul tinde spre domeniul neutru ($5,5 \rightarrow 7,0$) este posibil să intervină alte mecanisme, așa cum ar fi interacțiuni hidrofobe sau formarea legăturilor de hidrogen între chitosan și colorant prin intermediul grupelor hidroxil (Jocic *et al.*, 2005; Gupta & Suhas, 2009).

4.2.3.2 Influența dozei de chitosan

În Figura 4.15 se observă că randamentul de adsorbție (R , %) crește semnificativ cu doza de chitosan, în prima parte, pentru ca apoi influența să fie nesemnificativă. În aceleași condiții, adsorbția efectivă pe unitatea de masă de sorbent (q_e , mg/g) are valoarea maximă (174 mg/g) la doză minimă de adsorbent și scade foarte repede odată cu mărirea dozei de chitosan. În general, creșterea cantității de sorbent conduce la mărirea numărului de grupări funcționale superficiale, implicit a numărului de centri activi, până când se atinge capacitatea maximă de adsorbție (Ucun *et al.*, 2003). În același timp, scăderea adsorbției efective odată cu mărirea concentrației de sorbent poate fi explicată prin faptul că la concentrații mici, centrele active de la suprafața chitosanului rămân nesaturate (doza de chitosan a crescut, dar concentrația în colorant a rămas constantă). Altă cauză ar putea fi agregarea particulelor de chitosan care conduce la reducerea suprafeței efective de interacțiune și la mărirea lungimii canalelor de difuziune a moleculelor de colorant în structura particulelor (Crini *et al.*, 2008; Asandei *et al.*, 2013).

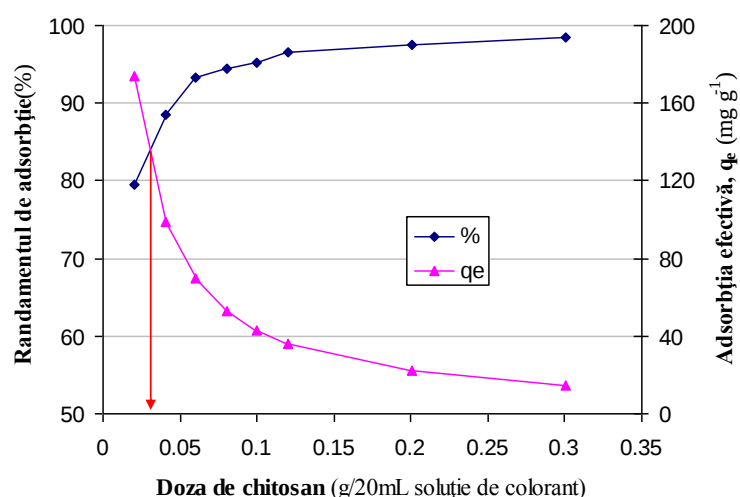


Figura 4.15: Influența concentrației chitosanului asupra eficienței procesului de sorbție a colorantului AG9: randamentul de adsorbție (%); adsorbția efectivă (mg/g).

4.2.3.3 Influența concentrației colorantului și a timpului de contact

Evoluțiile vitezei de adsorbție a colorantului AG9 din soluție, la trei nivele ale concentrației inițiale (130, 200 și 270 mg L⁻¹) sunt prezentate în Figura 4.16. Rezultatele arată clar că adsorbția efectivă a AG9 pe chitosan are loc aproape instantaneu la contactul dintre cele două faze și apoi crește gradual, creșterea fiind dependentă de concentrația inițială a soluției de colorant. De asemenea, se observă că timpul de atingere a echilibrului de adsorbție crește odată cu mărirea concentrației colorantului.

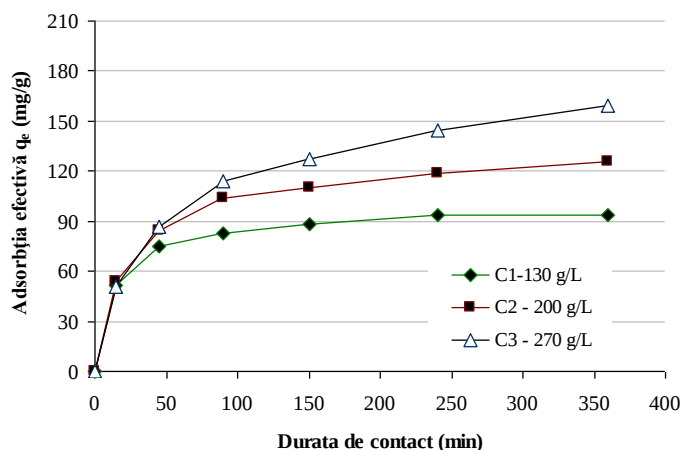


Figura 4.16: Adsorbția efectivă a colorantului AG9 pe chitosan în funcție de durata de contact, la diferite concentrații inițiale ale soluției de colorant.

Evoluții similare ca cele din Figura 4.16 au fost obținute pentru diferiți compuși anionici (Srinivasan & Viraraghavan, 2010). Influența concentrației inițiale ar putea fi explicată astfel: la concentrații mici, este posibilă formarea unui strat monomolecular de colorant la suprafața particulelor de chitosan; la concentrații mai mari, numărul de centre active disponibile să interacționeze cu moleculele de colorant se reduce la scurt timp după contactul celor două faze, astfel că viteza de adsorbție scade; prelungirea duratei de contact permite fie difuzia parțială a colorantului în interiorul particulelor fie reconformarea stratului monomolecular și astfel eliberarea unor centre de adsorbție. Rezultatele acestor experimente evidențiază că eficacitatea de adsorbție a AG9 pe chitosan este influențată foarte mult de concentrația inițială a colorantului în soluție și este cu atât mai mare, cu cât concentrația inițială este mai mică.

4.2.3.4 Influența tăriei ionice a soluției

Obișnuit, diferite săruri se folosesc în finisajul textil pentru a obține o colorație cât mai uniformă. Prezența sărurilor și a unor ioni metalici în apele colorate pot afecta semnificativ performanța procesului de adsorbție. Luând în considerare acest aspect, o serie de experimente din acest studiu au fost realizate la diferite tării ionice ale soluției de colorant, care s-au obținut prin adaos de sulfat de sodiu (Na_2SO_4) la concentrație inițială a colorantului de 200 mg/L. Figura 4.17 evidențiază reduceri semnificative ale randamentului de adsorbție/separare a colorantului odată cu mărirea concentrației în săruri.

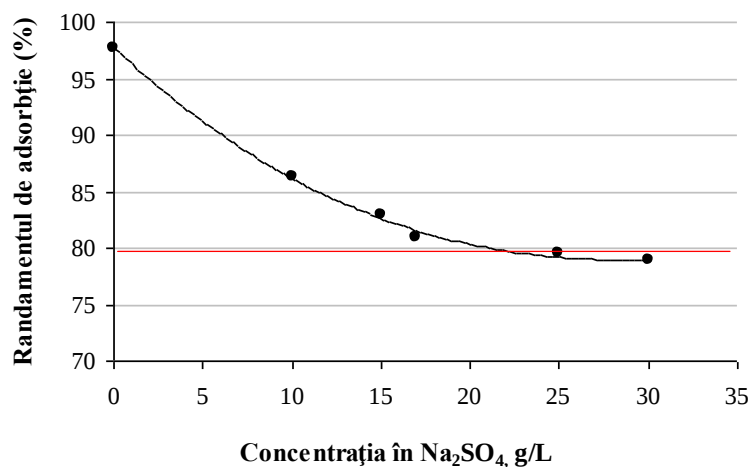


Figura 4.17: Evoluția randamentului de adsorbție a colorantului AG9 pe chitosan în funcție de concentrația în săruri a soluției inițiale de colorant.

Randamentul de adsorbție scade aproape liniar când concentrația în Na_2SO_4 crește de la zero la 17 g/L, după care se stabilizează în jur de 80%. Această evoluție poate fi datorată unui efect de screening electrostatic care este binecunoscut în cazul polielectroliților. Efectul poate să apară ca rezultat al modificării gradului de disociere a colorantului și/sau a proprietăților stratului dublu electric care apare la interfața particulelor de chitosan cu soluția de colorant. Este bine cunoscut că mărirea tăriei ionice produce o compresie a stratului difuz și reduce potențialul electrocinetic (Kushwaha *et al.*, 2011).

4.2.3.5 Influența temperaturii

Influența temperaturii asupra eficacității adsorbției pe chitosan a coloranților anionici a fost studiată la patru valori diferite de temperatură, cuprinse între 8 și 50 °C, pentru diferite concentrații ale coloranților în soluția apoasă. În cazul acesta, separarea fazelor prin filtrare s-a realizat la durată de contact de 24 ore, perioadă de timp suficient de mare pentru atingerea echilibrului de sorbție. Rezultatele prezentate în Figura 4.18 arată că temperatura influențează negativ procesul de adsorbție, această influență fiind cu atât mai accentuată cu cât concentrația colorantului din soluția inițială este mai mare. Totodată, influența temperaturii asupra procesului de adsorbție oferă informații importante asupra naturii endoterme sau exoterme a echilibrelor elementare implicate în îndepărtarea coloranților considerați, folosind ca sorbent chitosanul.

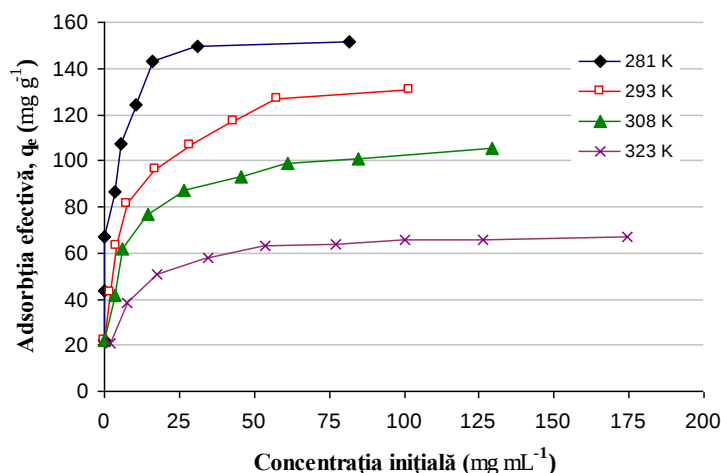


Figura 4.18: Adsorbția efectivă a colorantului AG9 pe chitosan în funcție de concentrația inițială a soluției de colorant, la diferite temperaturi.

4.2.4 Modelarea cinetică și termodinamică a sistemului de adsorbție chitosan-AG9

În scopul elaborării unor ipoteze privind mecanismul de adsorbție a coloranților pe chitosan, s-a realizat modelarea cinetică prin aplicarea modelelor cinetice discutate la adsorbția metalelor grele pe chitosan (Cap.4.1) și s-au completat informațiile privind mecanismele care guvernează adsorbția coloranților anionici pe chitosan prin analiza termogravimetrică (DGT) și examinarea în lumină polarizată a complexelor adsorbant (chitosan) - colorant.

4.2.4.2 Izotermele de adsorbție a AG9 pe chitosan, la diferite temperaturi

Ecuatiile curbelor de adsorbție la echilibru: Stabilirea ecuațiilor curbelor de adsorbție la echilibru este o decizie semnificativă pentru optimizarea sistemului. Datele experimentale obținute în analiza influenței parametrilor de lucru asupra eficienței de adsorbție s-au analizat prin aplicarea modelelor Langmuir, Freundlich și Temkin. Izotermele fiecărui model sunt reprezentate în figurile 4.19, 4.20 și 4.21, iar parametrii și coeficienții de corelație sunt prezentați în Tabelul 4.8.

Izotermele Langmuir (Figura 4.19): Coeficienții de corelație (R^2), prezentați în Tabelul 4.8, arată că adsorbția colorantului AG9 pe chitosan este descrisă destul de bine de modelul Langmuir, acesta fiind foarte aproape de unitate ($R^2 = 0.9947$) la temperatura camerei (20 °C) și destul de mari pentru alte nivele de temperatură ($R^2 > 0.98$).

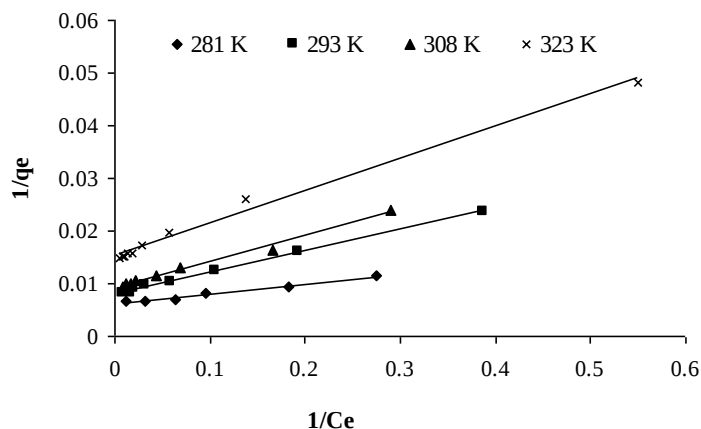


Figura 4.19: Izotermele Langmuir pentru adsorbția AG9 pe chitosan

Izotermele Freundlich sunt reprezentate în Figura 4.20 prin dependența liniară dintre $\lg q_e$ versus C_e . În baza datelor din Tabelul 4.8, se poate considera că izotermele Freundlich oferă un model relativ bun pentru adsorbția colorantului AG9 pe chitosan. Mărimea exponentului $1/n$ este unul din parametrii care oferă informații asupra factorilor care favorizează adsorbția. În acest caz, valoarea factorului $1/n$ indică o curbură a izotermei și poate reflecta distribuția energiei pe zonele de adsorbție. Valoarea relativ mare a constantei ($n > 1$) în cazul sistemului analizat ($n = 3.60$) poate sugera o afinitate mare și interacțiuni puternice dintre moleculele colorantului AG9 pe chitosan. Constanta Freundlich (K_F) este o măsură relativă a capacității de adsorbție și creșterea acesteia cu temperatura indică că interacțiunea dintre chitosan și colorantul anionic este un proces endoterm. Totuși, coeficientul de corelație ($R^2 = 0.9203$) nu este suficient de mare (la 281 K și 308 K, $R^2 < 0.90$), ceea ce sugerează că modelul Langmuir este mult mai probabil decât modelul Freundlich.

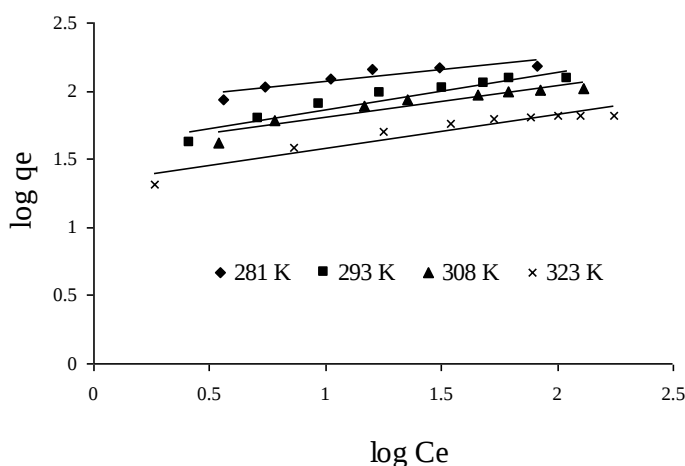


Figura 4.20: Izotermele Freundlich pentru adsorbția AG9 pe chitosan.

Izoterme Temkin (Figura 4.21): Izotermele Temkin reprezintă dependența liniară dintre capacitatea de adsorbție și concentrația colorantului la echilibru (q_e versus $\ln C_e$) la diferite temperaturi. Valoarea constantei B este cca. 20 kJ mol⁻¹ la temperatura camerei ceea ce sugerează interacțiuni puternice între AG9 și chitosan. Modelul Temkin arată de asemenea, o

conformare foarte bună la datele experimentale, susținută de valorile satisfăcătoare ale coeficienților de regresie, în special la temperatura camerei ($R^2 = 0.98$). Totuși, coeficienții de regresie liniară au valori mici la temperaturi mai mari ($R^2 = 0.95$ și respectiv, $R^2 = 0.96$) ceea ce conduce din nou la concluzia că modelul Langmuir descrie mai bine mecanismul de adsorbție a colorantului AG9 pe chitosan.

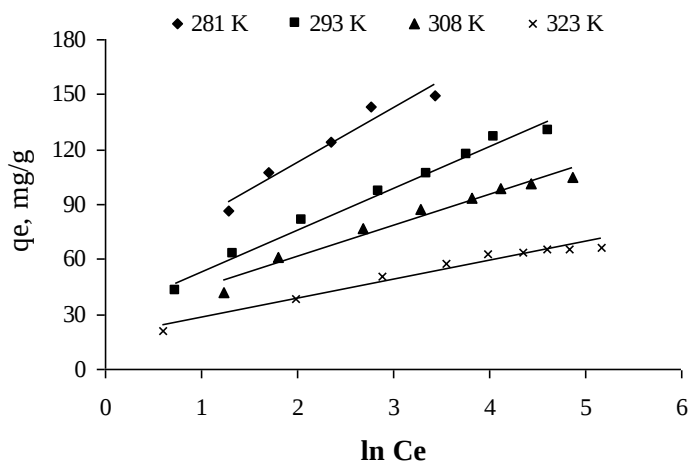


Figura 4.21: Izotermele Temkin pentru adsorbția AG9 pe chitosan

Table 4.8: Parametrii izotermelor model pentru adsorbția colorantului AG9 pe chitosan.

Modelul de izotermă	Parametrii caracteristici	Temperatura			
		281 K	293 K	308 K	323 K
Langmuir	$K_L (L g^{-1})$	52.63	33.33	20.28	16.34
	$q_m (mg g^{-1})$	163.93	138.89	108.70	65.36
	$b (L mg^{-1})$	0.321053	0.24	0.186613	0.15
	R_L	0.0062	0.0083	0.0106	0.0079
	R^2	0.9829	0.9947	0.986	0.9906
Freundlich	$K_F (mg/g)(L/g)^n$	78.66834	38.34423	37.74853	21.51791
	n	5.77034	3.608805	4.310345	4.042037
	R^2	0.8063	0.9203	0.878	0.9067
Temkin	$A (L g^{-1})$	0.2218	3.9542	5.2078	5.651
	B	29.72	22.634	16.871	10.352
	$b (J mol^{-1})$	78.59	107.6258	151.7819	259.4109
	R^2	0.9521	0.9879	0.9647	0.9628

4.2.5 Ipoteze privind mecanismele de adsorbție a AG9 pe chitosan

4.2.5.3 Investigații indirecte privind mecanismele de adsorbție

Desorbția colorantului AG9 adsorbit pe chitosan: Recuperarea materialului adsorbit și regenerarea adsorbentului este evident o etapă importantă în optimizarea sistemelor de depoluare a efluenților prin adsorbție. Desorbția colorantului AG9 reținut pe chitosan a fost investigată utilizând ca agent de desorbție hidroxidul de sodiu. În acest scop, o anumită cantitate de complex chitosan-colorant (conținând 127,6 mg colorant/g chitosan) s-a tratat cu soluție de NaOH de diferite concentrații (0,01; 0,05; 0,1; 0,2 mol/L).

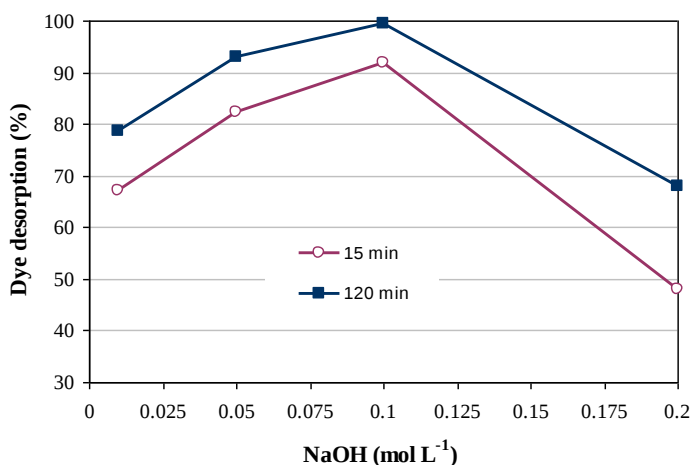
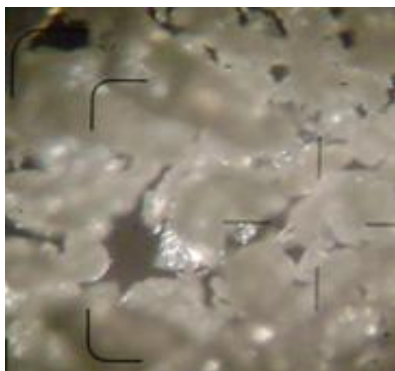
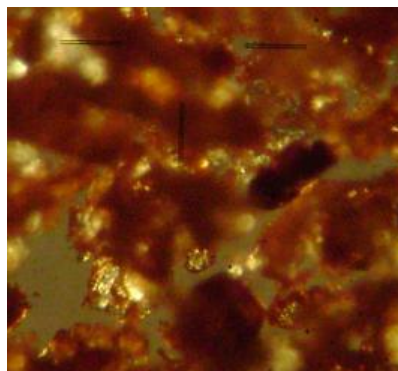


Figura 4.22: Randamentul de desorbție a AG9 de pe chitosan în funcție de concentrația soluției de NaOH, la două durate de contact.

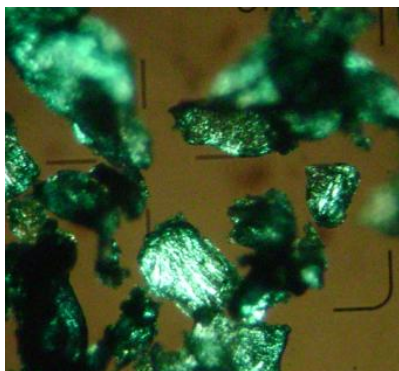
Figura 4.22 prezintă dependența dintre randamentul de desorbție în funcție de concentrația soluției alcaline, la două durate de contact. Se constată că procesul de desorbție este rapid (aproximativ 90% după 15 min) și devine cantitativ după 2 ore. Rezultatele acestui test arată clar reversibilitatea procesului de adsorbție. Explicația acestei comportări ar putea fi că în soluții bazice, grupele aminice încărcate pozitiv se deprotonează, astfel încât interacțiunea electrostatică între chitosan și colorant devine neînsemnată și colorantul adsorbit părăsește situsul de adsorbție (Gorenšek, 1999) al chitosanului. Evident că aceste date nu sunt suficiente pentru a concluziona cu privire la procesul de regenerare și reutilizare a adsorbentului dar, suportă ipoteza că în procesul de adsorbție nu sunt implicate reacții chimice și că mecanismul principal se bazează pe interacțiuni electrostatice.



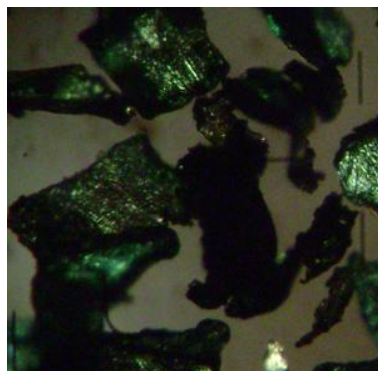
Martor (chitosan), temperatura camerei



Martor (chitosan) 280 °C



Chitosan+AG9, temperatura camerei



Chitosan+AG9, 290°C

Figura 4.27: Imagini în lumină polarizată (10x) ale adsorbentului (chitosan) și ale complexului Chitosan+AG9, la temperatura camerei și la temperatura la care începe degradarea termică.

Analiza microscopică în lumină polarizată (MLP) a complexului Ch-AG9: Figura 4.27 prezintă imagini (mărire 10x) la temperatura camerei și respectiv, la 280 °C pentru chitosan și la 290 °C pentru complexul Ch-AG9 care reprezintă limita superioară de temperatură. Probele observate în lumină polarizată prezintă cristale colorate în toate cazurile. Uniformitatea culorii și a transparenței cristalelor indică distribuția foarte fină a moleculelor de colorant pe chitosan cel mai probabil ca monostrat, sugerat de modelul Langmuir. Până la aproximativ 250 °C, nu s-au observat modificări vizibile la martor și complexul Ch-AG9, confirmând faptul că nu au loc procese de degradare și, prin urmare, primul vârf TG indică pierderea de apă (Marin *et al.*, 2009; Marin *et al.*, 2011). La temperaturi mai mari de 250 °C, cristalele își schimbă culoarea, de la alb la brun, indicând începerea degradării termice. Culoarea se schimbă încet într-un domeniu de aproximativ 30-40 °C.

Concluzii:

- Influența parametrilor de lucru asupra procesului de adsorbție a fost evaluată prin câteva serii de experimente, a căror rezultate au condus la următoarele concluzii:

- *Valoarea pH-ului inițial* al soluției de colorant nu influențează semnificativ randamentul de adsorbție când pH-ul se menține în domeniul acid (pH 4,0 – 6,0) dar tinde să scadă destul de mult la pH neutru spre alcalin.

- *Doza de chitosan, concentrația inițială și durata de contact* sunt factorii principali care influențează eficiența procesului și a căror efecte sunt interdependente; randamentul de adsorbție (%) crește ușor, în timp ce adsorbția efectivă (mg/g) scade foarte mult cu mărirea dozei de chitosan, la concentrație constantă a soluției inițiale de colorant; la doză constantă de chitosan, mărirea concentrației inițiale determină îmbunătățirea adsorbției efective dar și creșterea duratei de contact necesară pentru atingerea echilibrului, fără o creștere semnificativă a randamentului de separare a colorantului.

- *Tăria ionică și temperatura* soluției de colorant influențează negativ randamentul de adsorbție și capacitatea de adsorbție a chitosanului, această influență fiind mai accentuată la concentrații mari ale colorantului din soluția inițială.

- Modelarea cinetică și termodinamică a permis formularea unor concluzii cu privire la mecanismele de adsorbție a colorantului AG9 pe chitosan:

- Cele mai bune corelații ale datelor experimentale sunt oferite de modelele *Langmuir* ($R^2 > 0.99$) și *Temkin* ($R^2 > 0.98$); având în vedere ipotezele modelului Langmuir, rezultă că adsorbția colorantului acid AG9 se realizează în monostrat pe o suprafață relativ omogenă; buna corelație cu modelul Temkin sugerează că efectele indirecte datorate probabil interacțiunilor adsorbent - adsorbent joacă un rol important în sistemul de adsorbție.

- Informații suplimentare privind mecanismele de adsorbție au fost obținute din analiza comparativă a complexului chitosan-AG9 (Ch-AG9) și a chitosanului prin:

- *Experimente de desorbție a colorantului* care au arătat reversibilitatea clară a procesului de adsorbție la tratament alcalin, efect care poate fi explicat prin deprotonarea grupelor aminice în mediu alcalin și anularea interacțiunilor electrostatice între chitosan și colorant, confirmând ipoteza că în procesul de adsorbție nu sunt implicate reacții chimice.

- *Spectrele FT-IR* au arătat că nu există modificări importante ale benzilor de adsorbție caracteristice chitosanului datorate adsorbției colorantului AG9, ceea ce arată din nou că chemosorbția nu este unul din mecanismele de adsorbție pentru sistemul studiat.

- *Comportarea termogravimetrică a complexului Ch-AG9* corelată cu caracteristicile cinetice a indicat că stabilitatea termică a acestuia este mai mică decât a adsorbentului (Ch) dar diferențele sunt mici, ceea ce se corelează cu valorile energiei de activare și indică legături slabe între chitosan și colorant.

- *Imaginile în lumină polarizată* ale complexului Ch-AG9 au arătat că acesta are culoare și transparență uniformă, care indică o distribuție uniformă a moleculelor de colorant pe chitosan cel mai probabil ca monostrat, sugerat de modelul Langmuir.

Concluzii generale

I. Evaluarea chitosanului modificat sau nativ ca bioaditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență ale hârtiei

1.1 Aplicarea în masă a chitosanului ca aditiv la fabricarea hârtiei

În acest studiu, chitosanul nativ a fost evaluat ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență în stare uscată a hârtiei de ambalaj din fibre reciclate, comparativ cu amidonul cationic și polietilenimina (PEI), doi aditivi utilizați în mod curent la fabricarea acestui sortiment de hârtie. Deoarece adaosul în masă a aditivilor chimici implică unele procese chimic-coloidale datorate interacțiunilor acestora cu alți componenți ai pastei de hârtie, chitosanul a fost evaluat și sub aspectul rolului de polielectrolit.

Rezultatele obținute arată că, chitosanul nativ are un potențial mare de aplicare ca aditiv pentru rezistență în stare uscată în partea umedă a mașinii de fabricat hârtie deoarece:

- Eficiența chitosanului, considerată ca raportul dintre efect și adaos, asupra rezistenței la tracțiune și a alungirii la rupere este comparabilă cu cea a polietileniminei modificate și este aproape dublă în cazul rezistenței la plesnire.

- Chitosanul are efecte similare cu PEI asupra eficienței de încheiere datorită capacității de neutralizare a componenților anionici din sistem care favorizează retenția agentului de încheiere (AKD) și eficiența finală a acestuia;

- în plus, chitosanul are câteva avantaje esențiale față de PEI: este obținut din resurse regenerabile (care în esență sunt deșeuri de la valorificarea crustaceelor), este un biopolimer cationic, este biodegradabil, netoxic și poate avea efecte antimicrobiene, ceea ce elimină orice risc de poluare a apelor de fabricație.

- Chitosanul este mult mai eficient decât amidonul cationic în îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică și în creșterea eficienței agentului de încheiere;

- deși amidonul cationic are avantajul unui preț de cost mult mai mic, chitosanul ar putea fi considerat mai eficient dacă se are în vedere că pentru atingerea aceluiași nivel al indicilor de rezistență, consumul de amidon cationic este de 4-5 ori mai mare;

- un alt avantaj important al chitosanului față de amidonul cationic este dat de densitatea de încărcare cationică mult mai mare și de originea naturală a acestei încărcări cationice; deși amidonul este obținut din resurse regenerabile, cationizarea se face cu compuși sintetici și astfel se reduce biodegradabilitatea;

- avantajul prețului de cost mai mic al amidonului poate fi compensat de chitosan și prin caracterul său multifuncțional (polielectrolit și proprietăți antimicrobiene) datorită căruia poate substitui alți polimeri sintetici, cum ar fi aditivi de retenție și deshidratare sau biocizi.

1.2. Aplicarea la suprafața hârtiei a chitosanului și carboximetilchitosanului

1.2.1. Comportarea reologică a soluțiilor de chitosan și carboximetilchitosan

Proprietățile reologice ale soluțiilor de chitosan și/sau derivați de chitosan sunt importante pentru aplicațiile potențiale în domeniul papetar, în special pentru tratamentele la suprafața ale hârtiei. Având în vedere scopul principal al acestui studiu de aplicare a chitosanului și derivaților de chitosan la suprafața hârtiei ca aditivi pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență, s-au evaluat proprietățile reologice ale soluțiilor de chitosan (Ch) și carboximetilchitosan (CMCh) urmărind influența concentrației polimerului și a temperaturii. Caracteristicile reologice ale carboximetilchitosanului s-au analizat comparativ cu chitosanul nativ din care a provenit, constatându-se următoarele:

- Comportarea reologică a soluțiilor diluate luate în studiu este de tip newtonian la valori mici ale solicitării, iar pentru viteze de forfecare mai mari comportarea reologică este nenewtoniană, de tip pseudoplastic; în domeniul de solicitare și pentru temperaturile alese în studiul experimental, se poate aprecia că este predominantă componenta vâscoasă

- Reogramele obținute la temperaturi cuprinse între 20 °C și 50 °C, pentru soluții concentrate de carboximetilchitosan, au arătat o comportare de tip pseudoplastic, fără tixotropie, în toate situațiile; ca model reologic, s-a ales modelul Ostwald – de Waele, pentru care s-au calculat coeficienții de material:

→ ambii coeficienți de material sunt influențați de concentrație și de temperatură, iar valorile indicelui de curgere au arătat că abaterea de la comportarea newtoniană este importantă la concentrații sub 3% și temperaturi ridicate.

→ aceste caracteristici reologice arată că soluțiile de carboximetilchitosan se pot utiliza în aceleași condiții de solicitare și temperatură ca și cele de chitosan, dar pentru concentrații mai mari, cel puțin duble, ceea ce conferă anumite avantaje în procesul de tratare la suprafață a hârtiei.

1.2.2 Chitosanul și carboximetilchitosanul ca aditivi de consolidare

Eficiența chitosanului (Ch) și carboximetilchitosanului (CMCh) s-a evaluat comparativ cu materialele convenționale de consolidare a documentelor de arhivă, eteri celulozici – CMC și MC, la restaurarea unui document de arhivă – carte bisericească de la începutul secolului al XIX-lea, pe hârtie obținută manual din fibre textile. Evaluarea în laborator a efectelor acestor tratamente asupra proprietăților hârtiei a condus la următoarele concluzii:

- Rezistența la tracțiune și rezistența la plesnire sunt influențate similar de aditivii de consolidare testați; lungimea de rupere și indicele de plesnire se îmbunătățesc în toate cazurile dar, *eficiența aditivilor* (creșterea indicelui de rezistență pe un gram s.u. a stratului de acoperire) diferă, cele mai bune rezultate fiind obținute prin tratarea hârtiei cu CMCh:

→ eficiența aditivilor de consolidare crește în ordinea: AC < MC < Ch < CMC < **CMCh**.

- Materialele de consolidare testate conduc la creșterea ușoară a pH-ului extractului apos, cu excepția chitosanului care produce o scădere nesemnificativă a pH-lui. În această ordine, CMC-ul și CMCh-ul au cel mai mare aport de alcalinitate și produc și cea mai mare creștere a pH-lui, ceea ce este un efect benefic în restaurare, în special când acesta este completat și de cele mai mari creșteri ale indicilor de rezistență.

- Diferențe semnificative între eterii de celuloză și derivații de chitosan s-au constatat cu privire la posibilitatea de reducere a capacității de absorbție a apei: în timp ce CMC și MC au condus chiar la ușoare creșteri, filmele de Ch și CMCh au dus la scăderi de cca. 25 – 30% ale capacității de absorbție a apei;

→ spre deosebire de eterii celulozici care au caracter anionic, Chul și CMCh-ul prezintă încărcare cationică, ceea ce permite dozarea unui agent de încliere reactiv de tipul alchildimercetenei (AKD) în soluția de tratare la suprafață; prin adaosul de AKD capacitatea de absorbție a apei scade de 4-5 ori în cazul acestor filme, comparativ cu martorul.

- Rezultatele foarte bune privind efectele derivaților de chitosan, și în special ale CMCh-lui asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei au fost confirmate parțial și de analiza filmelor de polimer prin microscopie AFM care au arătat că tratamentele cu Ch +AKD și CMCh +AKD conduc la o acoperire mult mai bună a substratului în comparație cu tratamentele cu MC sau CMC, care prezintă mici aglomerări la suprafață;

→ imaginile 3D AFM au confirmat că tratamentul cu CMCh +AKD dă cea mai uniformă și compactă acoperire a suprafeței, care se adaptează cel mai bine la caracteristicile originale ale substratului.

1.2.3 Evaluarea pe termen lung a eficienței materialelor de consolidare

Efectele materialelor neconvenționale de consolidare asupra rezistenței la îmbătrânire a hârtiei tratate s-au evaluat prin aplicarea unei metode de îmbătrânire accelerată bazată pe tratamentul combinat temperatură – umiditate. Metoda s-a dovedit un instrument util pentru evaluarea eficienței în timp a materialelor de consolidare studiate și rezultatele permit următoarele remarci:

- Filmele de eteri celulozici, în special metilceluloza prezintă stabilitate redusă la acțiunea îndelungată a temperaturii și umidității, ceea ce conduce la modificări la nivelul structurii filmelor de polimer, manifestate prin: creșterea considerabilă a capacității de absorbție a apei, degradări structurale ale hârtiei și reducerea indicilor de rezistență;

- stabilitatea cea mai bună la tratamentul de îmbătrânire accelerată s-a înregistrat pentru tratamentele simple cu chitosan și carboximetilchitosan.

- tratamentele combinate constând din derivați de chitosan și AKD ca material de hidrofobizare au o stabilitate mai mică la îmbătrânire, efect care ar putea fi pus pe seama pierderii încheierii ca rezultat al degradării agentului de încheiere (este cunoscută susceptibilitatea la hidroliză a alchildimercetenei sub acțiunea temperaturii și umidității).

II. Studiul privind mecanismele comportării chitosanului ca sorbent pentru unii poluanți toxici din apele uzate

2.1. Adsorbția ionilor metalelor grele pe chitosan

Studiul adsorbției ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) din soluții apoase pe chitosan a avut ca principal obiectiv stabilirea factorilor de influență și mecanismele de adsorbție a celor doi ioni metalici prin modelarea cinetică și termodinamică a datelor experimentale.

2.1.1. Influența parametrilor de lucru

- Capacitatea de adsorbție a chitosanului (cantitatea de Pb(II) și respectiv Cu(II) reținută pe unitatea de masă) crește cu mărirea pH-ului soluției inițiale și atinge valorile maxime la pH ~ 6,0 în cazul ionilor de Pb(II) și la pH ~ 5,0 în cazul ionilor de Cu(II); mărirea în continuare a pH-ului determină o tendință de scădere a randamentului de sorbție, ceea ce indică o diminuare a forțelor de interacțiune dintre chitosan și ionii metalici;

- aceste valori de pH sunt optime în cazurile studiate deoarece favorizează activarea ambelor tipuri de grupe funcționale ale chitosanului respectiv, grupele amino-primare și grupele hidroxil.

- Capacitatea de adsorbție a chitosanului crește odată cu mărirea concentrației inițiale a ionilor în soluția apoasă, în timp ce randamentul de separare din soluție scade în aceleași condiții; valorile parametrilor cantitativi [q (mg/g) și R (%)] calculați în acest caz au arătat că dozele de 10 g chitosan/L pentru Pb(II) și respectiv, de 8 g chitosan/L pentru Cu(II) permit reținerea cantitativă a ionilor din soluții apoase relativ diluate;

- influența concentrației inițiale evidențiază necesitatea optimizării dozei de chitosan în funcție de concentrația inițială și tipul de ion metalic din soluție.

- Eficiența retenției ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) pe chitosan crește odată cu mărirea timpului de contact dintre cele două faze, evoluția având loc cu viteză mare în faza inițială și mult mai lent în apropierea echilibrului;

- această evoluție confirmă faptul că mecanismul de adsorbție este controlat în special de interacțiunile fizico-chimice dintre chitosan și ionii metalici din soluție.

- Temperatura are impact favorabil, dar nu foarte important asupra procesului de adsorbție a ionilor metalici din soluții apoase pe chitosan;

→ dacă se consideră eficiența globală a sistemului, temperatura optimă poate fi considerată cea a mediului ambiant deoarece nu va necesita intervenții din exterior (încălzire sau răcire).

2.1.2 Modelarea cinetică și termodinamică – Mecanisme de adsorbție

- Din punct de vedere cinetic, adsorbția ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) din soluții apoase pe chitosan este descrisă cel mai bine de *modelul cinetic de ordin pseudo-doi*, care sugerează că pentru ionii metalici studiați, etapa determinantă de viteză a procesului de adsorbție este interacțiunea chimică (cel mai probabil schimb ionic sau covalentă) dintre ionii de metal și grupările funcționale de pe suprafața chitosanului;

→ valorile apropiate ale constantelor de viteză obținute în cazul ionilor de Pb(II) și Cu(II) arată că interacțiunile fizico-chimice care au loc la adsorbție sunt influențate mai puțin de natura ionului metalic, acestea depinzând în principal de proprietățile superficiale ale chitosanului.

- Studiul experimental al izotermelor de adsorbție a evidențiat că retenția pe chitosan a ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase este descrisă cel mai bine de modelul Langmuir de adsorbție în monostrat:

→ coeficientul de corelație (R^2) are cele mai mari valori;

→ valorile experimentale ale constantei Lagmuir (K_L) confirmă natura predominant chimică a interacțiunilor dintre ionii metalici și chitosan;

→ capacitatea de adsorbție maximă a monostratului (q_{max} , mg/g) variază direct proporțional cu temperatura și depinde de natura ionului metalic din soluția apoasă (valorile lui q_{max} sunt mai mari în cazul adsorbției ionilor de Cu (II) față de cele obținute în cazul adsorbției ionilor de Pb (II), pentru toate valorile de temperatură studiate).

☺ În esență, aceste studii au arătat că procesele de sorbție pe chitosan ale ionilor de Pb (II) și respectiv, Cu (II) din soluții apoase decurg eficient numai pentru concentrații relativ mici ale ionilor metalici studiați. Acest rezultat poate fi de interes pentru anumite tipuri de efluenți, iar în cazul unor concentrații inițiale mai mari ale ionilor metalici, procesul de adsorbție necesită două sau mai multe etape de adsorbție.

2.2. Adsorbția pe chitosan a colorantului *Acid Green 9* (AG9)

Colorantul acid AG9 (Acid Green 9) a fost ales pentru aceste studii deoarece este reprezentativ ca structură chimică pentru coloranții acizi și este frecvent utilizat în industria textilă. Adsorbția pe chitosan a colorantului AG9 a fost investigată cu privire la influența parametrilor de lucru și a mecanismelor de adsorbție, în scopul realizării unei baze de date pentru optimizarea aplicațiilor potențiale în tratarea efluenților din industria textilă.

2.2.1 Influența parametrilor de lucru

- Valoarea pH-ului inițial al soluției de colorant nu influențează semnificativ randamentul de adsorbție când pH-ul se menține în domeniul acid (pH 4,0 – 6,0) dar tinde să scadă destul de mult la pH neutru spre alcalin;

→ deoarece pH-ul inițial al soluției de colorant AG9 este de 5.5 și randamentul de adsorbție la acest pH este 99%, s-a concluzionat că acesta este pH-ul optim pentru sistemul dat și s-a menținut constant în analiza influenței altor parametrii experimentali.

- Doza de chitosan influențează în sens opus cei doi indicatori de eficiență: randamentul de adsorbție (%) crește ușor, în timp capacitatea efectivă de adsorbție (mg AG9/g chitosan) scade foarte mult cu mărirea dozei de chitosan, la concentrație constantă a soluției inițiale de colorant;

→ aceste rezultate ar putea fi explicate prin adsorbția moleculelor de colorant în monostrat și prin lipsa difuziei colorantului în structura internă a particulelor de chitosan.

- Concentrația inițială și durata de contact: la doză constantă de chitosan, creșterea concentrației inițiale a soluției de colorant determină îmbunătățirea adsorbției efective dar și

creșterea duratei de contact necesară pentru atingerea echilibrului, fără o creștere semnificativă a randamentului de separare a colorantului;

→ aceste rezultate trebuie să fie luate în considerare în stabilirea unor condiții optime de tratament adecvate concentrației inițiale în colorant AG9.

- Tăria ionică a soluției de colorant influențează negativ randamentul de adsorbție, astfel că la valori mari ale concentrației în ioni sulfat și la valori optime ale altor parametri, nu poate fi atins randamentul de adsorbție mai mare de 80%;

→ având în vedere că efluenții din industria textilă conțin diferiți electroliți, tratamentul de eliminare a colorantului ar trebui să urmeze unor etape anterioare care să conducă la scăderea concentrației în electroliți.

- Temperatura influențează negativ adsorbția efectivă, această influență fiind mai accentuată la concentrații mari ale colorantului din soluția inițială. Influența temperaturii asupra procesului de adsorbție indică un proces exoterm, care a fost confirmat de izotermele de adsorbție.

2.2.2 Modelarea cinetică și termodinamică – Mecanisme de adsorbție

Studiul de modelare cinetică și termodinamică a permis formularea unor concluzii cu privire la mecanismele de adsorbție a colorantului AG9 pe chitosan. Descrierea matematică a procesului de adsorbție pentru sistemul chitosan-colorant AG9 s-a realizat prin aplicarea modelelor izotermelor Langmuir, Freundlich și Temkin, iar analiza lor permite următoarele remarci concludente:

- Modelul Langmuir oferă cea mai bună corelație a datelor experimentale (coeficientul de corelație $R^2 > 0.99$); valorile tuturor parametrilor Langmuir scad odată cu creșterea temperaturii, capacitatea maximă de adsorbție ($q_{\max}$) a colorantului (AG9) pe chitosan obținându-se la temperatura de 281 K; aceste informații care sunt în concordanță cu influența temperaturii care a arătat că procesul de adsorbție este exoterm;

→ având în vedere ipotezele modelului Langmuir, se poate presupune că adsorbția colorantului acid AG9 se realizează în monostrat pe o suprafață relativ omogenă.

- Sistemul de adsorbție studiat se potrivește destul de bine și modelului Temkin ($R^2 > 0.98$), ceea ce sugerează că efectele indirecte datorate probabil interacțiunilor chitosan - chitosan joacă un rol important în sistemul de adsorbție;

→ această ipoteză este susținută de concluzia privind scăderea accentuată a adsorbției efective odată cu mărirea dozei de chitosan, care ar putea fi explicată și prin agregarea particulelor de chitosan.

- Izotermele Freundlich sunt mai slab corelate cu datele experimentale ($R^2 < 0.92$) astfel încât nu pot fi luate în considerare pentru descrierea mecanismului de adsorbție.

2.2.3 Informații suplimentare privind mecanismele de adsorbție

Informații suplimentare privind mecanismele prin care colorantul acid AG9 se adsorbe și reține pe chitosan au fost obținute din analiza comparativă a complexului chitosan-AG9 (Ch-AG9) și a chitosanului prin diferite tehnici:

- *Experimentele de desorbție a colorantului* prin tratament cu hidroxid de sodiu au arătat reversibilitatea clară a procesului de adsorbție (aproximativ 90% după 15 min); desorbția rapidă și totală a colorantului poate fi explicată prin deprotonarea grupelor aminice în mediu alcalin și anularea interacțiunilor electrostatice între chitosan și colorant;

→ rezultatele suportă ipoteza că în procesul de adsorbție nu sunt implicate reacții chimice și că mecanismul principal se bazează pe interacțiuni electrostatice.

- Analiza *spectrelor FT-IR* a arătat că nu există modificări importante ale benzilor de adsorbție caracteristice chitosanului datorate adsorbției colorantului AG9; o modificare minoră

este apariția unui pic la 1502 cm^{-1} în spectrul Ch-AG9, care s-ar putea datora implicării grupărilor amino în unele reacții de schimb ionic;

→ aceste informații conduc la concluzia că chemosorbția nu este unul din mecanismele de adsorbție ce trebuie luat în considerare pentru sistemul studiat și suportă ipoteza că principalul mecanism de adsorbție este interacțiunea electrostatică dintre grupele amino protonate și anionii colorantului.

- Comportarea termogravimetrică a complexului Ch-AG9, corelată cu caracteristicile cinetice, a indicat că stabilitatea termică a acestuia este mai mică decât a adsorbentului (Ch) dar diferențele sunt de ordinul a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, ceea ce se corelează cu valorile energiei de activare și indică legături slabe între chitosan și colorant;

→ aceste rezultate suportă indirect ipoteza că mecanismul de adsorbție se bazează în principal pe interacțiuni electrostatice și parțial pe adsorbția la suprafață datorită afinității chitosanului față de compușii organici anionici.

- Imaginile în lumină polarizată ale complexului Ch-AG9 au arătat că acesta are culoare și transparență uniformă, care indică o distribuție uniformă a moleculelor de colorant pe chitosan cel mai probabil ca monostrat, sugerat de modelul Langmuir.

☺ În esență, adsorbția colorantului acid AG9 are loc în principal prin mecanisme de interacțiune electrostatică și adsorbție de suprafață, care conduc la formarea de straturi monomoleculare și care sunt descrise foarte bine de modelul cinetic Langmuir. Eficiența procesului de adsorbție depinde în principal de raportul dintre concentrația inițială a colorantului și doza de chitosan (g/L); acest raport trebuie să fie optimizat astfel încât să se obțină un randament de adsorbție bun cu minimum consum de chitosan, când alți parametri rămân constanți.

Bibliografie selectivă

Ardelean E., 2009a. Cercetări privind restaurarea și conservarea documentelor de arhivă, Teza de doctorat, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași.

Asandei D., Bulgariu L., Bobu E., 2009. The lead adsorption from aqueous solutions by Chitosan, *Cellulose Chemistry and Technology*, **43**(1/2), 211-216.

Asandei D., Bulgariu L., Bobu E., 2010 a. Removal of Cu(II) ions aqueous solutions by adsorption on chitosan, The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, *Proceedings*, Iași – Romania, September 8-10, 183-190, ISBN 978-973-621-306-9.

Asandei D., Bulgariu L., Bobu E., 2010 b. Kinetics Study of Lead(II) Adsorption On Chitosan, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Section Chemistry and Chemical Engineering*, **56**(4), 41-49, ISSN 0254-7104.

Asandei D., Dulman V., Todorciuc T., Bobu E., 2013. Equilibrium studies of the removal of Acid Green 9 dye from aqueous solutions by chitosan adsorbent: batch studies", *Cellulose Chemistry and Technology*, **47**(9/10), in press.

Asandei D., Moise A., Lisa G., Bobu E., 2013a. Caracterizarea Chitosanului modificat prin carboximetilare, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Section Chemistry and Chemical Engineering*, **59**(2), in press.

de Britto D., Campana-Filho S. P., 2007. Kinetics of the thermal degradation of chitosan, *Thermochimica Acta*, **465**, 73–82.

Crini G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, **60**, 67-75.

Crini G., Gimbert F., Robert C., Martel B., Adam O., Morin-Crini N., De Giorgi F., Badot P.-M., 2008. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies, *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 96–106.

- Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indrawati N., Ismadji S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 616–645.
- Gardea-Torresdey J.L., Becker-Hapak M.K., Hosea J.M., Darnall D.W., 1990. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding, *Environmental Science and Technology*, **24**, 1372–1378.
- Gerente C., Lee V.C.K., Le Cloirec P., McKay G., 2007. Application of chitosan removal of metals from wastewaters by adsorption – mechanisms and model review, *Critical Review in Environmental Science and Technology*, **37**, 41–127.
- Gorenšek M., 1999. Dye–fibre bond stabilities of some reactive dyes on cotton, *Dyes and Pigments*, **40**(2–3), 225–233.
- Gupta V.K., Suhas I.A., 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review, *Journal of Environmental Management*, **90**, 2313–2342.
- Hwang J. K., Shin H. H., 2000. Rheological properties of chitosan solutions”, *Korea-Australia Rheology Journal*, **12**(3/4), 175–179.
- Ion R.-M., Doncea S. M., Ion M.-L., Rădițoiu V., Amăriuței V., 2013. Surface investigations of old book paper treated with hydroxyapatite nanoparticles, *Applied Surface Science*, in press <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.159>.
- Jocic D., Vílchez S., Topalovic T., Navarro A., Jovancic P., Julià M. R., Erra P., 2005. Chitosan/acid dye interactions in wool dyeing system, *Carbohydrate Polymers*, **60**(1), 51–59.
- Koljonen K., Österberg M., Johansson L.-S., Stenius P., 2003. Surface chemistry and morphology of different mechanical pulps determined by ESCA and AFM, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **228**, 143–158.
- Kushwaha A. K., Gupta N., Chattopadhyaya M.C., 2011. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society*, In Press.
- López F. A., Merce A. L. R., Alguacil F. J., López-Delgado A., 2008. A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **91**(2), 633–639.
- Marin L., Destri S., Porzio W., Bertini F., 2009. Synthesis and characterization of new azomethine derivatives exhibiting liquid crystalline properties, *Liquid Crystals*, **36**(1), 21–32.
- Marin L, Perju E, Damaceanu M. D., 2011. Designing thermotropic liquid crystalline polyazomethines based on fluorene and/or oxadiazole chromophores, *European Polymer Journal*, **47**(6), 1284–1299.
- Onesippe C., 2005. These pour obtenir le grade de Docteur “Etude des systemes polyelectrolyte/tensioactif en phase aqueuse et a l’interface liquide / gaz application a l’elaboration de micro – capsules”, 84.
- Qin F., Wen B., Shan X., Xie Y., Liu T., Zhang S., Khan S., 2006. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat, *Environmental Pollution*, **144**, 669– 680.
- Srinivasan A, Viraraghavan T., 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review, *Journal of Environmental Management*, **91**, 1915–1929.
- Todorciuc T., Kratochvílová I., Popa V.I., 2010. Study of the interactions between lignin and different solid supports, 3rd International Conference *Advanced Composite Materials Engineering*, COMAT.
- Ucun H., Bayhan Y.K., Kaya Y., Cakici A., Algur O.F., 2003. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Desalination*, **154**(3), 233–238.
- Uncun H., Bayhan Y.K., Kaya Y., Cakici A., Algur O.F., 2003. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Desalination*, **154**(3), 233–243.
- Wanjuna T., Cunxinb W., Donghua C., 2005. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan, *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 389–394.

Lista lucrărilor publicate/în curs de publicare

A. Lucrări publicate în reviste ISI

1. **Doina Asandei**, Laura Bulgariu, Elena Bobu, “*The lead adsorption from aqueous solutions by Chitosan*”, Cellulose Chemistry and Technology 43 (1/2): (2009), 211-216.
2. **Doina Asandei**, Viorica Dulman, Tatiana Todorciuc, Elena Bobu, “*Equilibrium studies of the removal of Acid Green 9 dye from aqueous solutions by chitosan adsorbent: batch studies*”, Cellulose Chemistry and Technology 47 (9/10): (2013), in press.
3. Elena Ardelean, **Doina Asandei**, Mihaela Tănase, Elena Bobu, „*Study on Some Resizing and Consolidation Methods of Old Paper Support*”, European Journal of Science and Theology, **3**, no. 3, 2007, 53-61.
4. Elena Ardelean, Raluca Nicu (Parpalea), **Doina Asandei**, Elena Bobu, “*Carboxymethyl – chitosan as consolidation agent for Old Documents on Paper Support*”, Religious art restoration and conservation, European Journal of Science and Theology, **5**, no. 4, 2009, 53-61, ISSN 1841 – 0464.

B. Lucrări publicate în reviste recunoscute CNCSIS și volume

5. **Doina Asandei**, Elena Bobu, Claudia Malache, Sorin Ciovică, „*Derivați de celuloză utilizați ca aditivi reologici (Modificatori de vâscozitate) în cosmetică*”, (Cellulose derivatives as viscosity in cosmetics) Revista Societății Române a Chimistilor Cosmetologi, (SRCC Magazine) **7**, nr. 1, 2007, 40-49, ISSN 1582-7011, Revistă internațională necotată IS.
6. **Doina Asandei**, Laura Bulgariu, Elena Bobu „*Removal of Cu(II) ions aqueous solutions by adsorption on chitosan*” The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, Proceedings, Iași – România, September 8-10, 2010, 183-190, ISBN 978-973-621-306-9.
7. **Doina Asandei**, Laura Bulgariu, Elena Bobu “*Kinetics Study of Lead(II) Adsorption On Chitosan*”, Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Section Chemistry and Chemical Engineering, 2010, Tome 56(4), 41-49, ISSN 0254-7104.
8. **Doina Asandei**, Anca Moise, Gabriela Lisa, Elena Bobu, „*Caracterizarea Chitosanului modificat prin carboximetilare*”, Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Section Chemistry and Chemical Engineering, 2013, **59**(2), in press.

C. Comunicări științifice, conferințe, simpozioane

a) Naționale

9. Mihaela Tănase, **Doina Cazan (Asandei)**, Elena Ardelean, Elena Bobu, „*Metode de consolidare a documentelor pe suport papetar*”, Sesiunea Științifică Studentească, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, 19 mai 2006. **prezentare PowerPoint**
10. **Doina Asandei**, Elena Ardelean, Elena Bobu, Sorin Ciovică, „*Caracterizarea carboximetilchitosanului ca aditiv de restaurare a documentelor pe suport papetar*”, Sesiunea Științifică Studentească, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, mai 2007. **prezentare PowerPoint**
11. **Doina Asandei**, Laura Bulgariu, Elena Bobu „*THE LEAD ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY CHITOSAN*” A XXX-A Conferință Națională de Chimie, Călimănești – Căciulata, Vâlcea, 8-10 octombrie 2008. **prezentare tip Poster**
12. **Doina Cazan**, Laura Bulgariu, Elena Bobu „*Kinetics study of lead (II) adsorption on chitosan*” Materiale avansate cu aplicații specifice, Zilele Facultății de Inginerie Chimică

și Protecția Mediului, Ediția a VI-a, „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică”, Iași, 18-20 noiembrie 2009. **prezentare tip Poster**

b) Internaționale

- 13.** Elena Ardelean, **Doina Asandei**, Elena Bobu, Sorin Ciovică „*Influence of resizing treatments on ageing of old documents*” 2nd Symposium on Religious Art Restoration and Conservation, Iași, 8-9 mai 2008 **prezentare PowerPoint**
- 14.** **Doina Asandei**, Laura Bulgariu, Elena Bobu, “*Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by adsorption on chitosan*” The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, Iași – ROMÂNIA, September 8-10, 2010. **prezentare tip Poster**
- 15.** **Doina Asandei**, Anca Moise, Gabriela Lisa, Elena Bobu “*Modificarea chitosanului prin carboximetilare cu aplicații în cosmetică*” Simpozionul Internațional de Produse Cosmetice și Aromatizante, Ediția a XI-a, „Cunoaștere și creativitate în cosmetologie”, 4-7 iunie 2013, Iași. **prezentare tip Poster**
- 16.** **Doina Asandei**, Anca Moise, Mihail Lupei, Raluca Nicu, Elena Bobu “Proprietăți reologice ale unor derivați de chitosan – posibili bioaditivi pentru formulări cosmetice” Simpozionul Internațional de Produse Cosmetice și Aromatizante, Ediția a XI-a, „Cunoaștere și creativitate în cosmetologie”, 4-7 iunie 2013, Iași. **prezentare tip Poster**