

# **NOI TIPURI DE MATERIALE AVANSATE OBȚINUTE PRIN MODIFICAREA CHIMICĂ A UNOR MATRICI POLIMERE ȘI EVALUAREA PERFORMANȚELOR LOR ÎN CALITATE DE ADSORBANȚI**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea Politehnica Timișoara,  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**ing. Radu Ovidiu Ardelean**

Conducător științific:	prof.univ.dr.ing. Corneliu-Mircea Davidescu
Referenți științifici:	prof.univ.dr.ing. Petru Ilea C.S.I.dr.ing. Viorica Pârvulescu prof.univ.dr.ing. Cornelia Păcurariu

Data susținerii tezei: 12.12.2014

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Automatică                               | 9. Inginerie Mecanică                      |
| 2. Chimie                                   | 10. Știința Calculatoarelor                |
| 3. Energetică                               | 11. Știința și Ingineria Materialelor      |
| 4. Ingineria Chimică                        | 12. Ingineria sistemelor                   |
| 5. Inginerie Civilă                         | 13. Inginerie energetică                   |
| 6. Inginerie Electrică                      | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor                 |
| 8. Inginerie Industrială                    | 16. Inginerie și Management                |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
Tel./fax 0256 403823  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

Îmi mulțumesc în mod deosebit conducătorului de doctorat, domnului Prof. univ. dr. ing. Corneliu-Mircea Davidescu pentru îndrumarea științifică de înaltă competență oferită cu generozitate pe tot parcursul elaborării tezei. Îi sunt recunoscător domnului Prof. univ. dr. ing. Corneliu-Mircea Davidescu pentru tot sprijinul pe care mi l-a acordat în toți acești ani de când imi desfășor activitatea în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

Mulțumesc de asemenea doamnei C.S.I. dr. Ing. Adriana Popa de la Institutul de Chimie al Academiei Române din Timișoara pentru sprijinul acordat la sinteza materialelor adsorbante utilizate pentru studiile de adsorbție și pentru îndrumarea pe care mi-a oferit-o în toți acești ani.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat: domnul președinte al comisiei, Prof. univ. dr. ing. Nicolae Vaszilcsin de la Universitatea Politehnica Timișoara; domnului Prof. univ. dr. ing. Petru Ilea, de la Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, doamnei C.S.I. dr. ing. Viorica Pârvulescu de la Institutul de Chimie Fizică „I.G. Murgulescu”, București și doamnei Prof. univ. dr. ing. Cornelia Păcurariu de la Universitatea Politehnica Timișoara care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei.

Imi exprim recunoștința și adresez mulțumirile mele familiei și prietenilor mei pentru susținerea și înțelegerea pe care mi-au acordat-o pe parcursul acestor ani de studiu.

Timișoara, decembrie 2014

Ardelean Radu Ovidiu

Ardelean, Radu Ovidiu

**Noi tipuri de adsorbanti obținuti prin modificarea chimică a unor matrici polimere și evaluarea performanțelor lor în calitate de adsorbanti**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 81, Editura Politehnica, 2014, 220 pagini, 199 figuri, 80 tabele.

Cuvinte cheie:

adsorbție, adsorbant, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, stiren-divinilbenzen, aminofosfonat, acid aminofosfonic, acid aminofosfinic

Rezumat,

Fenolul și derivații acestuia prezenti în apele reziduale prezintă un grad ridicat de toxicitate asupra omului și a mediului inconjurător. Din acest motiv e necesar sa se găsească metode eficiente de îndepărtare a acestor compuși din apele reziduale și din pânza freatică. Pentru tratarea apelor uzate ce conțin fenoli există mai multe metode convenționale, printre care se numără osmoza inversă, procesele anaerobice, aplicații combinate ale proceselor de flotație și coagulare, decolorare și oxidare, extragere cu solvenți, etc.. Printre metodele folosite în tratarea apelor uzate fenolice, procesul de „adsorbție” este considerat mai bun datorită simplității sale, ușurinței de utilizare și confortului pe care îl oferă.

Prețul de cost ridicat al substraturilor adsorbante, în principal al cărbunelui activ folosit pe scară largă ca adsorbant al derivaților fenolici și al cationilor de metale grele din apele uzate, precum și epuizarea materiilor prime din care se obține acesta, a determinat orientarea cercetărilor spre găsirea de noi materiale adsorbante mai ieftine și mai performante.

Scopul principal al acestei teze de doctorat este obținerea unor materiale polimerice avansate, cu costuri cat mai reduse, care să poată fi folosite ca adsorbanti precum și găsirea unor metode pentru diminuarea concentrației fenolului și a derivaților acestuia din ape reziduale cu conținut de derivați fenolici care depășește concentrația maximă admisă de normativele europene și internaționale. Un al doilea obiectiv al cercetărilor experimentale a fost studiul posibilității de utilizare a unor matrici polimere funcționalizate prin reacții polimer analoge de introducere a unor grupări pendante conținând fosfor, cu funcționalitate omologă schimbătorilor de ioni sau comportare de agenți de chelatare, pentru îndepărtarea unor ioni metalici care determină o toxicitate ridicată a apelor.

În prezenta teza de doctorat au fost preparate 6 noi tipuri de materiale avansate de tipul matricilor polimere pe bază de copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip acid-amino fosfonic și respectiv cu grupări olefinice și au fost testați ca adsorbanti pentru îndepărtarea fenolului și a derivaților alchilați ai acestuia din soluții apoase. Au mai fost testați în privința evaluării performanțelor ca materiale adsorbante pentru adsorbția fenolului și a derivaților acestuia, alți 4 adsorbanti polimeri funcționalizați cu grupări de tip aminofosfonat. S-a demonstrat că toți adsorbantii studiați sunt eficienți pentru îndepărtarea derivaților fenolici din soluții apoase.

De asemenea, au fost preparate și caracterizate 4 tipuri de noi adsorbanti de tip gel, stiren 1%-divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip acid aminofosfonic și respectiv acid aminofosfinic și 2 tipuri de noi adsorbanti macroporoși stiren-15%divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip acid aminofosfonic. Aceștia au fost testați ca adsorbanti pentru îndepărtarea ionilor de metale bivalente Cu(II) și Ni(II) din soluții apoase și s-au dovedit a fi eficienți în acest sens.



## CUPRINS

INTRODUCERE.....	1
1. STUDII DE LITERATURĂ.....	2
1.1 CLASIFICAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI .....	2
1.2 PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE POLIMERILOR ȘI COPOLIMERILOR.....	3
1.2.1. Capacitatea calorică.....	3
1.2.2. Conductibilitatea termică.....	3
1.2.3. Dilatarea termică a polimerilor.....	4
1.2.4. Comportarea la temperaturi înalte sau joase .....	4
1.2.5. Solubilitatea polimerilor.....	5
1.2.6. Deformarea polimerilor.....	5
1.3 METODE DE MODIFICARE CHIMICĂ A POLIMERILOR PRIN REACȚII DE FUNȚIONALIZARE CU GRUPĂRI PENDANTE CONȚINÂND FOSFOR.....	7
1.3.1. Funcționalizarea prin reacții Friedel–Crafts.....	7
1.3.2. Obținerea polimerilor fosfonați pornind de la polimeri halogenați.....	8
1.3.3 Obținerea polimerilor fosfinați pornind de la polimeri metalați.....	11
1.3.4 Obținerea polimerilor cu fosfor pornind de la polimeri funcționalizați cu grupări hidroxil.....	12
1.3.5 Obținerea polimerilor fosfinați prin reacții de polimerizare sau copolimerizare....	12
1.3.6 Obținerea polimerilor fosfinați prin homo- sau copolimerizarea monomerilor funcționalizați .....	14
1.3.7 Obținerea polimerilor funcționalizați cu fosfor prin reacții de policondensare.....	16
1.4 PROCESE DE ADSORBȚIE.....	18
1.4.1 Introducere.....	18
1.4.2 Tipuri de interacțiuni adsorbant–adsorbat care determină adsorbția derivaților fenolici pe adsorbantți polimeri funcționalizați.....	19
1.4.2.1 Interacțiuni de tip $\pi$ - $\pi$ .....	19
1.4.2.2 Formarea complexilor donator-acceptor de electroni .....	20
1.4.2.3. Fenomenul oligomerizării (adsorbția ireversibilă) .....	20
1.4.3. Factori care influențează procesul de adsorbție.....	20
1.4.3.1 Dimensiunile porilor.....	21
1.4.3.2 Suprafața specifică a adsorbantului.....	21
1.4.3.3 Grupările funcționale de suprafață.....	21
1.4.3.4 Influența naturii adsorbatului.....	22
1.4.3.4.1. Efectul asupra grupărilor de substituenți donori/acceptori de electroni.....	22
1.4.3.4.2. Dimensiunile moleculare.....	23
1.4.3.4.3. Solubilitatea adsorbatului.....	23
1.4.3.4.4 Hidrofobicitatea .....	23
1.4.3.5 pH-ul soluției.....	24
1.4.3.6 Temperatura.....	24
1.4.3.7 Tăria ionică (Adăugarea de săruri anorganice) .....	25
1.4.3.8 Adsorbția competitivă.....	25
1.4.4. Tipuri de adsorbantți utilizați pentru adsorbția derivaților fenolici din soluție apoasă.....	26
1.4.4.1 Adsorbția derivaților fenolici pe cărbune activ .....	26

1.4.4.2 Adsorbția compușilor fenolici pe materiale de proveniență naturală .....	29
1.4.4.3. Adsorbția derivaților fenolici pe adsorbanți polimeri sintetici.....	34
1.5 Izoterme de adsorbție.....	36
1.5.1 Izoterme cu doi parametri.....	36
1.5.2 Izoterme cu trei parametri.....	38
1.5.3 Izoterme cu patru parametri .....	39
1.5.4. Izoterme cu cinci parametri.....	40
CERCETĂRI ORIGINALE .....	41
2. ADSORBȚIA DERIVAȚILOR FENOLICI PE ADSORBANȚI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPĂRI AMINOFOSFONAT.....	43
2.1. MATERIALE ȘI METODE .....	43
2.1.1.Prepararea soluției de fenol (F), 2,3-dimetilfenol (2,3-DMF), și 2,4,6-trimetil-fenol (TMF):.....	43
2.1.2.Determinarea $\lambda_{max}$ pentru fenol, 2,3-DMF și TMF: .....	43
2.1.3. Determinarea capacității de adsorbție pentru fenol, 2,3-DMF și TMF pe suporturi polimere funcționalizate: .....	43
2.1.4. Izotermele de adsorbție Langmuir.....	44
2.1.5. Calculul factorului de separare $R_L$ .....	45
2.1.6. Studiul experimental al adsorbției utilizând izoterma Langmuir .....	45
2.1.7. Determinarea parametrilor termodinamici de adsorbție .....	45
2.1.8. Izotermele de adsorbție Freundlich .....	46
2.1.9. Izoterma Redlich-Peterson.....	47
2.1.10. Studiul cinetic al adsorbției derivaților fenolici pe copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați. ....	48
2.2. STUDII EXPERIMENTALE.....	49
2.2.1. Adsorbția derivaților fenolici pe copolimerul sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat.....	49
2.2.2. Studiul adsorbției derivaților fenolici pe suporturi polimere funcționalizate cu grupări aminofosfonice.....	52
2.2.3. Izoterme de adsorbție .....	74
2.2.3.1.Studiul adsorbției derivaților fenolici pe adsorbantii polimeri funcționalizați cu grupări amino- și respectiv fosfonat, utilizând izotermele de adsorbție Langmuir. ....	74
2.2.3.2. Determinarea parametrilor termodinamici de adsorbție.....	81
2.2.3.3. Izotermele de adsorbție Freundlich.....	84
2.2.3.4. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson.....	90
2.2.4. Studiul cinetic al adsorbției fenolului, 2,3-DMF si TMF pe copolimerii funcționalizați P-AFO-n-BuAm, P-AFO-o-Cl-An, P-AFO-i-PrAm si P-AFO-n-PrAm.....	96
2.2.4.2. Cinetica de pseudo-ordin 2.....	103
2.3. CONCLUZII .....	110
3. Adsorbantii polimeri funcționalizați cu centre active de tip acid fosfonic-amino, prin punți eterice .....	113
3.1. Materiale și metode.....	113
3.1.1. Sinteza matricilor polimere funcționalizate cu grupări de tip amino-acid fosfonic .....	113
3.1.2. Determinarea conținutului de fosfor .....	115

3.1.3. Caracterizarea adsorbantilor funcționalizati cu grupări de tip amino-acid fosfonic .....	115
3.2. Studii experimentale de adsorbție .....	118
3.2.1. Determinarea capacității de adsorbție a suporturilor polimere funcționalizate cu grupări de tip amino-acid fosfonic .....	118
3.2.2. Izoterme de adsorbție .....	131
3.2.2.1. Izoterme de adsorbție Langmuir.....	131
3.2.2.2. Determinarea parametrilor termodinamici de adsorbție.....	138
3.2.2.3. Izotermele de adsorbție Freundlich.....	141
3.2.2.4. Izoterma de adsorbție Redlich-Peterson.....	147
3.2.3. Studiul cinetic al adsorbției fenolului, 2,3-DMF și TMF pe copolimerii P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și respectiv P-m-AF-iPrAm .....	155
3.2.3.1. Cinetica de pseudo-ordin 1 .....	155
3.2.3.2. Cinetica de pseudo-ordin 2 .....	161
3.3. CONCLUZII .....	167
4. ADSORBȚIA DERIVAȚILOR FENOLICI PE ADSORBANȚI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPĂRI OLEFINICE.....	170
4.1. Materiale și metode.....	170
4.1.1. Prepararea soluției de fenol (F), 2,3-dimetilfenol (2,3-DMF), 2,6-dimetilfenol (2,6-DMF) și TMF : .....	170
4.1.2. Prepararea soluției de p-NF .....	170
4.1.3. Determinarea $\lambda_{max}$ pentru fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, p-NF și TMF: .....	170
4.1.4. Determinarea capacității de adsorbție pentru fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, p-NF și TMF pe suporturi polimere funcționalizate:.....	170
4.2. Obținerea adsorbantilor copolimerici (stiren-6,7% divinilbenzen) funcționalizați cu grupări olefinice.....	171
4.2.1. Obținerea de intermediari polimerici funcționalizați cu grupări aldehidice.....	171
4.3. Studii experimentale de adsorbție .....	174
4.4. Concluzii .....	184
5. Adsorbantii cu centre active aminofosfonice și respectiv aminofosfinice, utilizați în reținerea Ni <sup>2+</sup> sau Cu <sup>2+</sup> din soluții apoase .....	186
5.1. Materiale și metode.....	186
5.1.1. Determinarea capacității de adsorbție pentru ioni metalici bivalenți de Ni <sup>2+</sup> și Cu <sup>2+</sup> pe suporturi polimere funcționalizate: .....	186
5.1.2. Izotermele de adsorbție Langmuir.....	187
5.1.3. Izotermele de adsorbție Freundlich .....	187
5.1.4. Studiul cinetic al adsorbției ionilor metalici bivalenți de Ni <sup>2+</sup> și Cu <sup>2+</sup> pe copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați. ....	188
5.2. Obținerea de copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări acid aminofosfonic sau grupări acid aminofosfinic.....	189
5.2.1. Obținerea de copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări acid aminofosfonic .....	190
5.2.2. Obținerea copolimerilor stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări acid aminofosfinic.....	191
5.3. Caracterizarea copolimerilor stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări acid aminofosfonic sau aminofosfinic .....	191

5.4. Studiul adsorbției ionilor de Cu(II) și Ni(II) pe copolimerii stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări acid aminofosfonic și aminofosfinic .....	194
5.5. Studiul adsorbției ionilor de Ni <sup>2+</sup> și Cu <sup>2+</sup> pe adsorbantii polimeri funcționalizați utilizând izotermele de adsorbție Langmuir. ....	197
5.6. Studiul adsorbției ionilor de Ni <sup>2+</sup> și Cu <sup>2+</sup> pe adsorbantii polimeri funcționalizați utilizând izotermele de adsorbție Freundlich .....	200
5.7. Studii cinetice asupra adsorbției ionilor Ni <sup>2+</sup> și Cu <sup>2+</sup> pe adsorbantii polimeri funcționalizați .....	201
5.7.1. Verificarea modelului cinetic al reacțiilor de pseudo-ordin 1.....	201
5.7.2. Verificarea modelului cinetic al reacțiilor de pseudo-ordin 2.....	203
5.8. CONCLUZII .....	204
6. CONTRIBUȚII ORIGINALE. CONCLUZII GENERALE .....	207
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE.....	210
BIBLIOGRAFIE .....	212

## INTRODUCERE

Fenolul se găsește în mod natural în materiile organice moarte, cum sunt plantele în putrefacție și în cărbune. Chimistul german Runge a izolat fenol din gudronul de cărbune în anul 1834 și l-a denumit Karbolsäure (acid carbolic), deși compoziția acestuia nu a fost cunoscută decât în anul 1841 [1]. Fenolul este un compus solid incolor spre alb atunci când se află în stare pură; totuși, produsul comercial, care conține și puțină apă, este în stare lichidă. Fenolul are un miros distinct, dulceag și păcuros ce provoacă greață [2]. El poate fi produs pe cale naturală sau sintetică. Oamenii de știință din domeniul industriei au descoperit multe aplicații ale fenolului în obținerea vopselelor, a aspirinei și a unuia dintre primii explozivi puternici, anume acidul picric. S-a mai constatat că fenolul poate fi condensat cu aldehide (de exemplu cu metanalul) pentru a obține compuși rășinoși denumiți rășini fenol-formaldehidice. Aceste rășini reprezintă baza materialelor plastice mai vechi, fiind folosiți încă pentru a reduce costul termoformării materialelor plastice cum sunt melamina și bachelita folosite la echipamentele electrice. De asemenea, ele sunt folosite pe scară largă ca lianți în fabricarea produselor din lemn, cum este placajul. Fenolii mai sunt folosiți și pentru sinteza unor produse intermediare pentru o gamă largă de alte aplicații, de la mase plastice până la produse farmaceutice și îngrășăminte chimice [1].

Fenolul a atras foarte mult atenția publicului datorită prezenței sale în apele subterane, în râuri și în apa de băut [3]. Chiar și în concentrație mică, fenolul determină toxicitate și miros neplăcut al apei. Aceasta se datorează reactivității sale cu clorul și nitrații din sol, formând clorfenol și respectiv, nitrofenol. Majoritatea țărilor impun o concentrație maximă permisă de fenol în apele uzate mai mică de 1 ppm [4, 5]. Expunerea oamenilor și animalelor la fenoli și la compușii derivați ai acestora poate provoca afecțiuni ale ficatului și rinichilor, tulburări ale sistemului nervos central, diaree și eliminare de urină închisă la culoare [6, 7]. Din acest motiv este necesar să se dezvolte metode care să permită detectarea, determinarea cantitativă și eliminarea fenolilor din apele uzate [8].

O alimentare cu apă sustenabilă reprezintă o necesitate stringentă în prezent. Pe lângă cantitățile de apă necesare în agricultură, calitatea apei este fundamentală pentru viața omului și pentru întregul sistem ecologic al planetei. Printre marea varietate de probleme legate de apă, reducerea poluării este o problemă majoră. Tratamentele aplicate apei sunt cel mai adesea bazate pe procese biologice care sunt în prezent utilizate în mod convenabil în toate țările dezvoltate. Principala problemă rămasă se referă la compușii ne-biodegradabili care provin cel mai adesea din activități industriale sau agricole. În afară de metalele grele dizolvate, care sunt foarte dăunătoare, majoritatea acestor poluanți sunt organici și pot fi foarte periculoși pentru sănătatea omului.

În această situație, ar trebui implementate alte procese, înainte sau după tratamentele biologice, în funcție de toxicitate, pentru microorganismele ce realizează tratamente biologice și în funcție de concentrațiile poluanților ne-biodegradabili.

Pentru tratarea apelor uzate ce conțin fenoli există mai multe metode convenționale, printre care se numără osmoza inversă, procesele anaerobice, aplicații combinate ale proceselor de flotație și coagulare, decolorare și oxidare, extragere cu solvenți, etc. [9]. Printre metodele folosite în tratarea apelor uzate fenolice, procesul de „adsorbție” este considerat mai bun datorită simplității sale, ușurinței de utilizare și confortului pe care îl oferă.

Prețul de cost ridicat al substraturilor adsorbante, în principal al cărbunelui activ folosit pe scară largă ca adsorbant al derivaților fenolici și al cationilor de metale grele din apele uzate, precum și epuizarea materiilor prime din care se obține acesta, a determinat orientarea cercetărilor spre găsirea de noi materiale adsorbante mai ieftine și mai performante.

Scopul principal al acestei teze de doctorat este obținerea unor materiale polimerice avansate, cu costuri cât mai reduse, care să poată fi folosite ca adsorbanți precum și găsirea unor metode pentru diminuarea concentrației fenolului și a derivaților acestuia din ape reziduale cu conținut de derivați fenolici care depășește concentrația maximă admisă de normativele europene și internaționale. Un al doilea obiectiv al cercetărilor experimentale a fost studiul posibilității de utilizare a unor matrici polimerice funcționalizate prin reacții polimer analoge de introducere a unor grupări pendante conținând fosfor, cu funcționalitate omologă schimbătorilor de ioni sau comportare de agenți de chelatare, pentru îndepărtarea unor ioni metalici care determină o toxicitate ridicată a apelor.

## 1. STUDII DE LITERATURĂ

Compușii macromoleculari sunt compuși organici, a căror masă moleculară poate atinge mărimi de la câteva mii pînă la câteva milioane U.M., iar în unele cazuri chiar de zeci de milioane.

În componența moleculelor compușilor macromoleculari intră sute și mii de atomi, legați între ei prin legături chimice formînd astfel lanțuri sau catene liniare sau ramificate.

Grupările de atomi care se repetă de-a lungul lanțului macromoleculii definesc unitatea structurală repetitivă, iar grupele de atomi ce se află la capetele lanțurilor macromoleculare se numesc grupe terminale.

### 1.1 CLASIFICAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

Clasificarea compușilor macromoleculari poate fi realizată după mai multe criterii:

1. Având în vedere compoziția și structura polimerilor se cunosc [11]:
  - homopolimeri, alcătuiți din aceleași tipuri de unități structurale repetitive (Exemple: polioximetilena, cauciucul natural, polietilena, polistirenul, etc.)
  - copolimeri, având în structură două sau mai multe unități structurale repetitive (Exemple: proteinele, acizii nucleici, cauciucul butadien-stirenice, etc.)
2. Având în vedere modul de organizare a atomilor sau grupelor de atomi în compușii macromoleculari [11]:
  - polimeri sau copolimeri cu structură liniară (de ex. celuloza)
  - polimeri sau copolimeri cu structură ramificată (de ex. amilopectina)
  - polimeri sau copolimeri cu structură reticulată, tridimensională (de ex. cauciucul vulcanizat sau copolimerii stiren-divinilbenzen).
3. Polimerii se clasifică și după proveniența lor. Astfel, polimerii se clasifică în [11]:
  - polimeri naturali (cauciucul natural, celuloza, amidonul, substanțele proteice, acizii nucleici, etc.). Acești polimeri au fost sintetizați de către organisme vii, plante, animale, etc. iar omul îi utilizează fără a schimba compoziția lor chimică;

- polimeri artificiali (cauciucul, nitroceluloza, triacetilceluloza). Acești compuși macromoleculari sunt polimeri naturali modificați chimic prin reacții chimice ulterioare. (De exemplu, nitroceluloza reprezintă produsul de adiție a grupelor funcționale nitro- la catena celulozei prin legături eterice) [11];
  - polimeri sintetici, care au fost obținuți pe cale sintetică din monomeri prin reacții de polimerizare, copolimerizare sau policondensar, etc. (Polimeri sintetici sunt polietilena, polistirenul, cauciucul butadienic, etc.);
4. După caracteristicile de utilizare, polimerii se pot clasifica în [11]:
- elastomeri (cauciucul natural, cauciucul sintetic);
  - mase plastice (polietilena, polistirenul);
  - fire și fibre (capron, bumbac, lână, poliester, etc.);
  - rășini (fenolformaldehidă, cleiurile sintetice, etc.).
5. După comportarea față de temperatură polimerii se clasifică în [11]:
- polimeri termoplastici. Acești polimeri se topesc la încălzire. Caracteristic polimerilor termoplastici este faptul că topirea are loc pe un interval de temperatură. Termoplasticitatea este caracteristică polimerilor liniari și parțial celor ramificați;
  - polimeri termoreactivi. Acești polimeri nu se topesc. La temperaturi ridicate suferă procese de descompunere. Astfel de polimeri au, de regulă, o structură tridimensională.

## 1.2 PROPRIETATILE FIZICE ALE POLIMERILOR ȘI COPOLIMERILOR

### 1.2.1. Capacitatea calorică

Capacitatea calorică (C) definește cantitatea de căldură ce trebuie adusă unui corp în vederea ridicării temperaturii sale cu un grad. Dacă se ia ca unitate de măsură un mol de substanță, mărimea definită reprezintă capacitatea calorică molară. Aceasta oglindește legătura dintre însușirile macroscopice ale materialelor și natura lor microscopică [12].

În cazul polimerilor sau copolimerilor, capacitatea calorică depinde de structura și specificul proceselor molecular-cinetice care au loc la nivel molecular sau supramolecular.

Teoria clasică a capacității calorice se bazează pe următoarele ipoteze:

- într-un corp solid energia este distribuită uniform pe toate gradele de libertate ale particulelor;
- interacțiunea dintre particule nu schimbă numărul gradelor lor de libertate.

Energia legăturilor de valență din materiale polimere indică faptul că frecvențele vibrațiilor de valență și deformație, proprii atomilor și moleculelor, sunt suficient de mari încât aduc un aport însemnat capacității calorice doar la temperaturi înalte. La temperaturi joase capacitatea calorică va fi determinată în esență de bariera energetică de potențial a diferitelor grupări ale căror frecvențe de vibrație sunt neînsemnate [11].

### 1.2.2. Conductibilitatea termică

Conductibilitatea termică reprezintă capacitatea polimerilor de a transmite căldura din zonele mai calde către cele mai reci; în urma unui astfel de proces se produce egalizarea temperaturii.



Teoriile care explică conductibilitatea termică a polimerilor se pot împărți în două grupe: a) cele care se bazează pe teoria stării lichide și tratează transferul de energie între unitățile structurale prin intermediul legăturilor chimice, primare sau secundare, ca fenomen individual, necorelat și b) formularea care utilizează conceptele teoriei stării solide, luând în considerare mișcarea cooperativă a unităților structurale și fenomenele de difuzie care limitează regiunea energiilor de transfer [11].

În analiza teoretică a conductibilității termice a polimerilor se pleacă de la premisele corespunzătoare dielectricilor solizi. Conform acestor ipoteze, conductibilitatea termică este determinată de dispersia și difuzia undelor elastice generate de vibrațiile termice ale particulelor constituente. Conductibilitatea termică a polimerilor sticloși sau topiturilor se calculează în acest caz pe baza teoriei semiempirice a conductibilității termice a lichidelor, în care se are în vedere transferul de energie între atomi sau molecule vecine, prin intermediul legăturilor chimice sau contactelor fizice [11].

### 1.2.3. Dilatarea termică a polimerilor

Dilatarea sau deformarea polimerilor sub acțiunea căldurii reprezintă schimbarea dimensiunilor și formei acestor corpuri sub acțiunea diferenței de temperatură. Ca și în cazul conductibilității termice, fenomenul este determinat de vibrațiile nearmonice ale particulelor ce alcătuiesc corpul, respectiv de forțele care acționează între acestea.

Coeficienții de dilatare termică  $\alpha$  (în volum) și  $\beta$  (liniară) pentru polimerii amorfi și cristalini sunt practic identici sub temperatura de vitrifiere; la produsele aflate în stare înalt elastică, aceștia sunt întotdeauna mai mari decât cei corespunzători stărilor cristaline sau vitroasă. O modificare mai pronunțată a acestor coeficienți se produce la temperatura de vitrifiere. Adeseori se admite că polimerii au doi coeficienți de expansiune volumică, unul independent de temperatura de vitrifiere și unul ușor dependent de temperatură ( $T > T_v$ ) și mai mare decât primul [13].

Dilatarea termică a cristalelor este anizotropă și se caracterizează prin trei coeficienți de dilatare liniară,  $\beta_x$ ,  $\beta_y$ ,  $\beta_z$ . Relația dintre ei este determinată de simetria cristalului. La polimerii orientați, valorile  $\beta$  în lungul și perpendicular pe direcția de orientare diferă, multe cristale orientate axial sunt caracterizate de valori negative ale lui  $\beta$  la temperaturi mai mari decât  $T_v$ , datorită structurii lor fibrilare [13].

### 1.2.4. Comportarea la temperaturi înalte sau joase

Performanțele termice ale polimerilor au în vedere, printre altele, rezistența și stabilitatea termică. Prima se referă la capacitatea materialelor de a-și păstra nealterate dimensiunile la creșterea temperaturii. Rezistența termică a polimerilor amorf-sticloși este determinată de temperatura de vitrifiere. Cea a polimerilor cristalini este caracterizată prin păstrarea stării cristaline și depinde de gradul și condițiile de cristalizare, care influențează procesul de topire [13].

Stabilitatea termică relevă condițiile în care se modifică structura lor chimică, cu consecințe asupra proprietăților fizico-mecanice. Pentru caracterizarea stabilității termice se folosește temperatura la care devin termodinamic nestabile cele mai slabe legături chimice din lanțul macromolecular. Practic, această proprietate se apreciază prin schimbarea masei polimerului în funcție de temperatură sau durată de încălzire [13].



### 1.2.5. Solubilitatea polimerilor

Dizolvarea sau solubilitatea reprezintă un caz particular de dispersare reciprocă a două sau mai multe componente. În funcție de gradul de dispersie, sistemele rezultate pot constitui soluții reale sau coloidale. În cazul compușilor macromoleculari posibilă obținerea ambelor tipuri de soluții, în funcție de natura lichidului în care se dispersează polimerul. Dacă acesta este liofil față de lichidul ales, moleculele lor interferează spontan iar dispersarea se produce până la nivel molecular, formând o soluție adevărată; dacă este liofob, dispersarea se produce limitat, soluția fiind de tip coloidal [11].

Dizolvarea polimerilor se deosebește esențial de cea a compușilor cu molecule mici, atât prin viteza cu care se dizolvă, cât și prin complexitatea procesului. Capacitatea unui produs macromolecular de a se dizolva este dependentă atât de structura sa, cât și de masa moleculară, gradul de ramificare sau reticulare, tacticitate, cristalinitate, configurație sterică etc. Trecerea macromoleculilor în soluție se face în general foarte lent iar fenomenul ca atare comportă mai multe etape.

Soluțiile adevărate ale polimerilor se referă la sistemele stabile aflate în echilibru termodinamic și la care concentrația nu se modifică în timp. Toate procesele care se petrec în astfel de soluții au caracter reversibil. Soluțiile coloidale sunt sisteme termodinamic instabile care „îmbătrânesc” în timp și își schimbă dimensiunea particulelor dispersate. Ele se formează sub acțiunea unor forțe exterioare și în condiții în care se asigură atingerea gradului de dispersie dorit, iar pentru a le conferi stabilitate este necesară introducerea unor stabilizatori [11].

### 1.2.6. Deformarea polimerilor.

Problema deformării, reprezentând totalitatea fenomenelor de regrupare la nivel atomomolecular și supramolecular și ruperii, ca modalitate de întrerupere a continuității într-un corp tensionat, prezintă un interes deosebit pentru explicarea proprietăților mecanice ale polimerilor.

Aplicarea unui câmp de forțe exterior asupra unui polimer declanșează o reacție structurală care se localizează la nivel molecular sau supramolecular, în funcție de intensitatea solicitării și de prezența defectelor ce focalizează energia elastică. Modalitatea în care polimerul răspunde solicitării mecanice este determinată de starea sa fizică și se concretizează în procesele de deformare și/sau de rupere. Deformarea unor structuri moleculare complexe, de natura polimerilor, se compune dintr-o succesiune de fenomene specifice, de la comportarea elastică la cea vâscoasă [11].

Mecanismul molecular al deformării și ruperii polimerilor corelează mișcarea și răspunsul macromoleculilor cu proprietățile de rezistență ale unei epruvete tensionate. Deformarea macroscopică a unui ansamblu de macromolecule implică deformarea, deplasarea și reorientarea unor elemente structurale foarte diferite, cum sunt: legăturile de valență, segmentele de lanț sau lamelele cristaline.

Originea moleculară a mecanismului deformării polimerilor a fost pusă în evidență cu ajutorul metodelor spectroscopice, ca și prin alte metode caracteristice studiului morfologic al polimerilor (de exemplu tehnici de difracție).

În general, polimerii, în condițiile solicitării mecanice, manifestă o comportare vâscoelastică. Caracteristicile acestei comportări sunt fenomenele de fluaj și relaxare. Prin fluaj se înțelege creșterea în timp a deformației sub acțiunea unui efort constant, iar prin relaxare se înțelege descreșterea în timp a efortului, deformația menținându-se constantă.

Deformarea unui polimer, în condițiile menținerii constante a efortului, poate avea unul din următoarele rezultate:

- proba se poate rupe după aplicarea efortului;
- proba se rupe după un timp oarecare;
- proba suportă sarcina un timp nedefinit.

Solicitarea în condiții de fluaj încetează odată cu îndepărtarea efortului, corpul tinzând să revină la forma inițială (perioada de revenire). În cazul polimerilor vâscoelastici, care nu prezintă fluiditate, revenirea în timp este completă, deformația tinzând spre zero, în timp ce în cazul polimerilor vâscoelastici care posedă fluiditate, deformația tinde către o valoare limită, cunoscută sub numele de deformație permanentă. Aceasta depinde de natura polimerului, de valoarea efortului aplicat și de temperatură.

Ruperea polimerilor în stare solidă reflectă, în fapt, deformația limită pe care o poate atinge un polimer. Rezistența și ruperea sunt în esență aspectele pozitive și negative ale unui și aceluiași fenomen, și anume distrugerea corpului sub acțiunea unei forțe de natură mecanică.

Etapa finală a acestui proces, care se vizualizează prin distrugerea macroscopică a materialului, este precedată de o serie de etape intermediare: deformația neliniară, atacul mediului, inițierea și creșterea microfisurilor, care sunt adesea mai puțin evidente, deși ele contribuie din plin la apariția efectului final.

Ruperea corpurilor solide reprezintă un fenomen complex, fiind influențată de unele proprietăți structurale ale materialelor (legături interatomice, energia de suprafață, structura cristalin-amorfa) și de unele procese de natură mecanică (alunecarea și/sau răsucirea cristalelor, transformările de fază induse de efort, relaxarea moleculară).

Fenomenul de rupere se studiază, în general, la trei niveluri separate: atomo-molecular, supramolecular (microscopic) și macroscopic. La nivel atomo-molecular sunt cercetate procesele de rupere ale legăturilor chimice, fără a se lua în considerare efectele structurii supramoleculare (geometria lanțurilor macromoleculare, dislocarea suprafețelor etc.) și macroscopice. La nivel microscopic nu sunt luate în considerare decât, în parte, legile mecanicii statistice (utilizate la nivel macroscopic) și efectul structurii chimice. La nivel macroscopic, materialul este privit ca un solid continuu, structura atomică și cea moleculară fiind ignorate, în vederea ușurării tratării matematice.

Rezistența polimerilor, deci și implicit ruperea lor este controlată nu numai de structura moleculară. În cazul unui polimer dat, cu o structură moleculară dată, rezistența sa va depinde de starea de agregare, de microstructură, de distribuția masei moleculare, de temperatură, de viteza de deformare, de existența tensiunilor în proba analizată, de dimensiunile epruvetei și de mediul înconjurător. Totuși, este evident că natura și tăria legăturilor chimice într-un corp solid va influența hotărâtor proprietățile sale coezive (de rezistență) [11].

### 1.3 METODE DE MODIFICARE CHIMICĂ A POLIMERILOR PRIN REACȚII DE FUNCȚIONALIZARE CU GRUPĂRI PENDANTE CONȚINÂND FOSFOR

Obținerea polimerilor funcționalizați cu grupe funcționale reactive conținând fosfor, reprezintă una dintre căile cele mai frecvent folosite în vederea obținerii suporturilor catalitice. În majoritatea cazurilor, suporturile polimere sunt funcționalizate cu grupări fosfinice care permit ancorarea simplă a catalizatorului de tipul complexilor metalelor tranziționale, prin schimb de liganzi.[14]

Având în vedere aceste considerente, în prezenta tratare se vor prezenta aspectele cele mai caracteristice legate de posibilitățile de obținere a polimerilor funcționalizați cu fosfor și metodele cele mai frecvent utilizate în prezent.

Obținerea polimerilor funcționalizați cu grupe funcționale conținând fosfor se face pe 3 căi: prin introducerea grupelor funcționale pe polimeri preformați eventual funcționalizați anterior cu grupări reactive față de derivați ai fosforului), prin prepararea unor monomeri funcționalizați cu fosfor și homo-, co- sau terpolimerizarea lor cu monomeri corespunzători în vederea obținerii de suporturi catalitice cu calitățile dorite și prin reacții de policondensare, ca de exemplu transesterificarea sau esterificarea directă a compușilor cu fosfor cu glicoli [15].

#### 1.3.1. Funcționalizarea prin reacții Friedel–Crafts

Una dintre căile utilizate pentru introducerea de grupe funcționale conținând fosfor în polimeri sau copolimeri ai stirenului, liniari sau reticulați, este substituția directă la nivelul nucleului aromatic, prin reacții de tip Friedel – Crafts [16, 17, 18]. Pentru fosforilarea cu  $\text{PCl}_3$  a rășinilor polistirenice, catalizatorul cel mai frecvent utilizat este  $\text{AlCl}_3$ . Fosforilarea polistirenului solvit în  $\text{PCl}_3$  în prezența catalizatorului insolubil de  $\text{AlCl}_3$  duce la un produs de reacție neomogen alcătuit din cel puțin trei fracțiuni: polistiren fosforilat solubil în  $\text{PCl}_3$  și solvenții: benzen, toluen și cloroform, produs conținând mai puțin de 3% P, polistiren fosforilat solubil în soluții de hidroxizi, carbonați și acetați alcalini, conținând peste 6,5 % P și polistiren insolubil reticulat prin fosfor. Obținerea unui produs de reacție neomogen se datorează precipitării fracțiunii de polistiren cu un conținut în fosfor  $\leq 3\%$ , care înglobează catalizatorul de  $\text{AlCl}_3$ , fosforilarea continuând doar în produsul insolubilizat. Raportul cantitativ între produsele de fosforilare se poate modifica în funcție de următorii parametri: durata de reacție, cantitatea de catalizator utilizată, masa moleculară medie a PS, temperatura de reacție.[19]

La fosforilarea polistirenului în prezența  $\text{AlCl}_3$ -s-a recurs și la utilizarea  $\text{PBr}_3$  ca solvent în locul  $\text{PCl}_3$  [19] ceea ce permite ridicarea temperaturii de reacție la 105–106 °C față de 75–76 °C în primul caz. În timpul reacției, complexul reactanți – catalizator se menține în stare lichidă la suprafață și poate fi dispersat fin în mediul de reacție prin agitare. Catalizatorul de  $\text{AlCl}_3$  este solubil în mediul de reacție. Datorită reactivității mai ridicate a  $\text{PBr}_3$  și temperaturii mai ridicate de reacție se obține ca produs principal polistiren fosforilat insolubil (reticulat prin fosfor). Astfel după 2 ore de reacție se obține 70-85% polistiren insolubil (13% P) și 15–30 % polistiren fosforilat solubil în  $\text{PBr}_3$  (cu un conținut de 6–7,5 %P). Frațiunea solubilă se poate insolubiliza ușor prin hidroliza legăturilor P – Br [20].

Fosforilarea polistirenului cu  $\text{PCl}_3$  în prezența catalizatorului de  $\text{AlCl}_3$  și a unui amestec de hexan, heptan și octan ca mediu de reacție duce în principal la polistiren insolubil reticulat prin fosfor (98% ) [21].

La utilizarea ca mediu de reacție a unui amestec de hidrocarburi aromatice format din benzen, toluen și xilen( o-, m-, p- ) se observă solubilizarea catalizatorului de  $AlCl_3$  în mediul de reacție (solvenți +  $PCl_3$  ) deși  $AlCl_3$  nu este solubilă în  $PCl_3$  și este greu solubilă în hidrocarburi aromatice (1% la 70-80°C), probabil datorită formării unui complex ternar [22, 23].

În aceste condiții fosforilarea polistirenului se poate conduce la temperaturi sub 30 °C și are loc până la o valoare limită a conținutului de fosfor, când produsul de reacție se separă prin precipitare.

La fosforilarea copolimerilor stiren-divinilbenzen, prin reacții de tip Friedel–Crafts cu  $PCl_3$  în prezența catalizatorului de  $AlCl_3$ , parametrii de sinteză determinanți sunt cantitatea de  $AlCl_3$  și  $PCl_3$  utilizată, timpul de reacție, gradul de reticulare și diametrul perlelor de copolimer. Pe parcursul reacției se poate produce o reticulare suplimentară a copolimerului prin punți de fosfor diarilat [21, 25].

Obținerea produselor de fosforilare conținând fosfor monoarilat este favorizată de utilizarea unor cantități sporite de catalizator de  $AlCl_3$  și a unor timpi de reacție mai îndelungați, fosforilarea având loc cu prioritate la suprafața perlelor și apoi avansând spre interior [21, 26].

Principalul dezavantaj al utilizării catalizatorului de  $AlCl_3$  este faptul că acesta nu poate fi eliminat complet din polimer după reacție. Astfel utilizând procedura recomandată de Haag și Whithurst, DeMunck, Verbruggen și Scholten [25, 27] s-a constatat că după extracții repetate cantitatea de  $AlCl_3$  rezidual rămas în polimer este mare (0,75 %). Din acest motiv ei recomandă utilizarea catalizatorului de  $BF_3 \cdot Et_2O$ , la clorofosfonare, în locul  $AlCl_3$  după următorul procedeu: 10 grame de copolimer uscat se mențin sub agitare în atmosferă inertă de  $N_2$  în 60 ml  $PCl_3$  proaspăt distilat timp de 30 minute, după care se adaugă 22 ml de  $BF_3 \cdot Et_2O$  și temperatura se ridică la 50°C. După 2 ore suportul se separă prin filtrare în atmosferă inertă și se spală cu 3 × 100 ml hexan și 3 × 100 ml  $Et_2O$  [27].

Modificarea chimică polimerilor clorofosfonați în polimeri fosfonați se face prin reacție alchil sau aril–litiu în solvenți aromatici sub atmosferă inertă. Astfel polimerul clorofosfonat obținut anterior este convertit în polimer funcționalizat cu grupări difenilfosfinice, prin reacție timp de 3 ore cu 60 ml soluție de fenil–litiu și 60 ml toluen, la 70 °C sub atmosferă de  $N_2$ . După filtrare, polimerul se spală succesiv cu 3 × 100 ml MeOH, 3 × 100 ml  $H_2O$ , 3 × 75 ml MeOH și 3 × 75 ml  $Et_2O$ , se usucă apoi sub  $N_2$ . Prin determinarea conținutului de clor s-a constatat că reacția de fosfinare a avut loc cantitativ [26, 27].

Pornind de la polimeri fosforilați se pot obține polimeri fosfinați și prin reacții cu compuși Grignard [21].

Funcționalizarea polimerilor prin reacții de tip Friedel – Crafts în prezența  $AlCl_3$ , se poate realiza și pornind de la derivați monoalchilați sau arilați ai  $PCl_3$  și reacția ulterioară a produsului de reacție cu alchil- sau aril–litiu.

### 1.3.2. Obținerea polimerilor fosfonați pornind de la polimeri halogenați.

Obținerea suporturilor catalitice fosfinate prin reacția fosfurilor alcaline cu polimeri halogenați este intens studiată, atât în literatura de brevete cât și într-un număr mare de articole și comunicări [15, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36].

Dintre polimerii fosfinați prin reacție cu fosfuri alcaline ( $KPPH_2$ ,  $NaPPH_2$  și în special  $LiPPH_2$ ) se menționează polistirenul clorometilat (liniar sau reticulat) sau bromurat, policlorura de vinil, poliolefinele clorurate, policloropropenul, polibutadiena bromurată sau polipropilena

grefată radiativ cu monomeri halogenați. Reacțiile se conduc în general la temperatura de reflux, în solvenți ca THF, dioxan, Et<sub>2</sub>O, toluen sau decalină și în atmosferă inertă [37].

Prepararea polimerilor fosfinați prin reacția polimerilor halogenați (clorometilați sau bromurați) cu fosfuri alcaline, se poate face în principiu pe două căi: prin reacția cu fosfura alcalină anterior preparată fie din trifenilfosfină și metalul alcalin, fie din clorodifenilfosfină și metalul alcalin sau prin reacția dintre polimerul halogenat, metalul alcalin și clorodifosfină, cu formarea în situ a fosfurii alcaline. Cele mai utilizate sunt fosfurile de litiu.

Studiind obținerea polimerilor funcționalizați cu fosfor, Relles și Schluenz [38], recomandă prima cale în cazul funcționalizării polistirenului halogenat liniar (deci solubil) pentru a preîntâmpina reacția dintre metil și substrat și cea de a doua cale în cazul copolimerilor reticulați stiren-divinilbenzen [38].

Pentru fosfinarea polistirenului liniar, autorii [38] recomandă următorul procedeu: o soluție de 11,0 grame (0,050 moli) de ClPPh<sub>2</sub> în 160 ml THF se agită la temperatura camerei, sub atmosferă de N<sub>2</sub> timp de 19 ore cu 0,75 grame (0,109 moli) de litiu (după 5 ore reacția de formare a LiPPh<sub>2</sub> este practic completă). Excesul de litiu este înlăturat și la amestecul de reacție se adaugă 5 grame polistiren bromurat la 92% din inelele aromatice în 50 ml THF sub atmosferă de N<sub>2</sub>. După ce amestecul de reacție se menține 2 ore la reflux, el se adaugă unui amestec de 1000 ml metanol și 400 ml hexan. Polimerul precipitat este spălat cu solvent și în final uscat. Au rezultat 7,30 grame polimer conținând 6,4 % fosfor sub formă de grupări difenilfosfinice (RMN).

Fosfinarea unui copolimer stiren-2% divinilbenzen clorometilat (0,114 moli unități repetitive colorometil, 0,114 grupări -CH<sub>2</sub>Cl) este realizată de Relles și Schluenz [38] după următoarea secvență: o probă de 17,13 grame copolimer în 400 ml THF se menține 2 ore sub agitare în curent de N<sub>2</sub>. Se adaugă apoi 49,0 grame (0,222 moli) de ClPPh<sub>2</sub> în 200 ml THF și apoi 3,6 grame (0,52 moli) de sârmă de litiu (spălată cu hexan și tăiată în bucăți de circa 3 cm). Amestecul de reacție se menține sub agitare la 25 °C (cu răcire externă inițială) timp de 18 ore. Excesul de litiu se înlătură și se adaugă metanol pentru distrugerea ionilor de fosforă. Particulele se filtrează și se spală cu amestec 2:3, 3:1 și 9:1 CHCl<sub>3</sub>-MeOH și CHCl<sub>3</sub> pur și se usucă în vid sub atmosferă de N<sub>2</sub> la 100°C până la greutate constantă. Se obțin 33,24 grame copolimer cu 13,3 % fosfor.

Autorii [38] pun la punct și o metodă de fosfinare a unui copolimer stiren-2% divinilbenzen bromurat la 89% din nucleele aromatice. Astfel, la 36,93 grame copolimer bromurat (0,2 moli unități repetitive) în 900 ml THF menținut sub agitare timp de o ora în atmosferă de N<sub>2</sub> se adaugă o soluție de 88 grame (0,40 moli) ClPPh<sub>2</sub> în 300 ml THF și apoi 6,4 grame (0,93 moli) de litiu metalic (tăiat în bucăți de 3 cm lungime sub hexan, înainte de utilizare). Amestecul de reacție se menține la 25 °C (cu răcire externă inițială) sub agitare timp de 18 ore. Litiul în exces se înlătură în atmosferă inertă și soluția se încălzește apoi sub N<sub>2</sub> la reflux 4 ore jumătate. După adăugare de metanol, particulele se separă prin filtrare și se spală cu amestec 2:3, 3:1 și 9:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH și CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pur. Particulele se usucă sub vid la 100 °C peste noapte. Au rezultat 53,44 grame de produs cu un conținut de 11,6 % fosfor.

De Croon și Coenen [39] utilizează procedeul propus de Relles și Schluenz la fosfinarea polistirenului clorometilat și a copolimerului stiren-2% divinilbenzen cu Li și ClPPh<sub>2</sub>, după procedura lui Relles și Schluenz și pun la punct o variantă de fosfinare a unor copolimeri stiren- divinilbenzen cu 2% și respectiv 20 % divinilbenzen.

Procedeul utilizat de alți autori [40, 41] pentru fosfinarea copolimerului cu 2 % divinilbenzen, este următorul: 5 grame de copolimer clorometilat și 1,5 grame litiu metalic se

aduc în THF anhidru, sub agitare, în atmosferă inertă de  $N_2$ . La acest amestec se adaugă în picături  $ClPPh_2$  (6 ml). Amestecul de reacție este menținut sub agitare 18 ore la temperatura camerei, în atmosferă inertă. După separarea prin filtrare copolimerul este spălat cu  $CH_3OH$ , apă și alternativ cu THF și  $CH_3OH$  și în final uscat sub vid. Conținutul de fosfor din copolimerul rezultat este 5,76%.

La fosfinarea copolimerului cu 20% divinilbenzen se aplică același procedeu, dar amestecul de reacție este menținut 18 ore la temperatura de reflux în atmosferă inertă. Conținutul de fosfor din copolimer este 1,43%.

În alt studiu autorii fosfinează copolimeri stiren-divinilbenzen clorometilați, cu 2,25 și respectiv 60% divinilbenzen după următoarea metodă: 2 grame de rășină clorometilată suspendată în 50 ml THF se tratează cu  $LiPPh_2$  adăugată în picături până la colorația persistentă (circa 50% din cantitatea teoretică).  $LiPPh_2$  se prepară prin reacția dintre 1 gram litiu metalic și 25 ml  $ClPPh_2$  în 250 ml THF anhidru [43].

Aceleași tipuri de rășini se fosfinează și utilizând exces de  $LiPPh_2$  astfel : 2 grame de rășină clorometilată suspendată în 50 ml THF se tratează cu un exces dublu de  $LiPPh_2$  (calculat față de conținutul de Cl) adăugat în picături ca soluție în THF. Amestecul este menținut sub agitare peste noapte la temperatura camerei în atmosferă inertă (argon sau azot). Particulele se separă prin filtrare de soluția colorată și se spală de mai multe ori cu THF și în final cu  $CH_3OH$ , după care se usucă până la greutate constantă. Autorii [43] constată că în ambele variante, reacția nu este completă, aproximativ jumătate din atomii de clor rămânând nereacționați. Ei constată că reacția este limitată de gradul înalt de reticulare la rășinile cu 60% divinilbenzen, dar că la rășinile cu 25% divinilbenzen îngreunarea datorată gradului înalt de reticulare este compensată de mai marea accesibilitate datorită texturii macroporoase în comparație cu textura de tip gel a rășinilor cu 2% divinilbenzen.

Altă variantă de fosfinare propusă de același colectiv [44] constă în tratarea unei suspensii de 2 grame copolimer stiren-divinilbenzen (cu 8% respectiv 40% divinilbenzen în amestecul inițial de monomeri) în 50 ml amestec benzen-THF, cu exces  $LiPPh_2$  în THF (dublul cantității stoichiometrice, calculate față de conținutul de clor), adăugată în picături. Amestecul de reacție este menținut sub agitare timp de o zi la temperatură ambiantă sub atmosferă inertă (argon sau azot). După separarea prin filtrare, particulele se spală mai întâi cu un amestec benzen-clorură de metilen și apoi de mai multe ori cu benzen pur și se usucă apoi până la greutate constantă. Pe această cale, autorii [44] prepară și polimeri conținând grupări dietilfosfinice, prin reacție cu  $LiPEt_2$ .

Pe de altă parte, dacă rășinile clorometilate au fost obținute prin copolimerizarea clorometilstirenului, stirenului și divinilbenzenului, la rășinile cu conținut mic de clorometilstiren, randamentul de fosfinare poate fi chiar mai mare de 100 % (calculat față de conținutul de clor), dacă gradul de reticulare nu este prea ridicat. Autorii atribuie acest fapt unui proces de fosfinare secundar prin adiție la dublele legături reziduale.

Lieto [45] utilizează următorul procedeu de fosfinare: într-un balon de 500 ml prevăzut cu agitator mecanic, intrare pentru azot și un condensator de reflux se introduc sub atmosferă de azot, 250 ml THF (proaspăt redistilat de pe  $LiAlH_4$ ) și 5 grame litiu metalic în fragmente. 26,7 ml de  $ClPPh_2$  redistilat se adaugă rapid (pentru a evita încălzirea excesivă, la sintezele pe scară mai mare, adăugarea trebuie făcută mai lent). După o oră amestecul de reacție menținut sub agitare se colorează în roșu închis. Reacția este terminată printr-un reflux de 6 ore. Soluția răcită, este menținută la 25°C sub azot. În alt balon, identic cu primul, polimerul clorometilat este spălat de azot timp de o oră. Peste polimer se adaugă apoi cu o seringă o cantitate de



LiPPh<sub>2</sub> provenită din primul balon (raport molar fosfină/halogen = 4/1). Amestecul rezultat este menținut 48 de ore la reflux. După separarea prin filtrare sub azot, polimerul se spală succesiv cu THF, apă, toluen, hexan, THF, acetonă și eter de petrol. După uscarea sub vid timp de 24 de ore la 20 °C, polimerul fosfinat se păstrează în atmosferă inertă de azot.

Fosfinarea se poate realiza și cu KPPH<sub>2</sub> prin procedee derivate din metoda propusă de Haag și Whitehurst [46, 47, 48].

În vederea fosfinării unei rășini de tip Merrifield, produsul obținut anterior se dizolvă în 100 ml THF cu 15,9 grame de rășină și suspensia se menține sub agitare la temperatura camerei timp de 18 ore. Polimerul separat prin filtrare se spală apoi cu apă, EtOH și Et<sub>2</sub>O și se usucă sub vid. Pe această cale substituția clorului cu grupări difenilfosfinice este totală. Conținutul de fosfor din polimer este de 4,27%, ceea ce ar corespunde unei distribuții statistice a unei grupări -PPh<sub>2</sub> la unul din cele cinci nuclee aromatice.

Un procedeu asemănător utilizează și Beck și Nagel [49] la fosfinarea unui copolimer stiren-divinilbenzen cu grad înalt de reticulare (40% divinilbenzen). La o suspensie de 30 grame copolimer clorometilat în 20 ml THF se adaugă de 2 ori cantitatea stoichiometrică de KPPH<sub>2</sub>. 2Dioxan (calculată față de conținutul de clorometilstiren) și amestecul se menține sub agitare 24 de ore sub azot. Amestecul se tratează apoi cu 1 gram LiAlH<sub>4</sub> în Et<sub>2</sub>O, pentru eliminarea grupelor clorometil sau fosfoniu formate și se menține încă 24 ore sub agitare în atmosferă inertă. După separarea polimerului prin filtrare pe frită, sub azot, se face spălarea succesivă cu THF, EtOH, HCl 2N, H<sub>2</sub>O, NaOH 2N, H<sub>2</sub>O, Et<sub>2</sub>O și EtOH și apoi uscarea sub vid.

La funcționalizarea prin fosfinare, este important ca substituția clorului din grupările -CH<sub>2</sub>Cl să fie cât mai completă pentru a preîntâmpina cuaternizarea sub formă de complecși fosfoniu, ceea ce ar deranja ancorarea complecșilor metalelor tranziționale cu acțiune catalitică.

Tratând poliepiclorhidrina cu fosfuri alcaline în condiții blânde, Sanger și Schallig [50] au obținut mase gelatinoase care la uscare au dus la materiale pulverulente cu rezistență mecanică bună, conținând 14,7 % Cl, 7,3 % P (raport P:Cl = 0,57).

### 1.3.3 Obținerea polimerilor fosfinați pornind de la polimeri metalați

Polimerii metalați și în special cei litiati sunt intermediari extrem de valoroși în obținerea de polimeri purtând grupele funcționale necesare pentru grefarea complecșilor metalelor tranziționale cu activitate catalitică.[10]

Astfel prin tratarea polimerilor litiati cu clorodifenilfosfină în solvenți inerti, ca THF, sau benzen, în general la temperatura camerei, se pot obține produse conținând grupări difenilfosfinice [51, 52, 53, 54, 55]

Funcționalizarea prin intermediul intermediarilor litiati a fost studiată extensiv de Farrall și Frechet [56], care pe această cale obțin polistiren fosfinat, carboxilat, sililat, precum și polimeri cu grupări tio, amido, carbonil, sulfură, derivați ai acidului boric.

Metoda de fosfinare prin intermediari litiati elaborată de Farrall și Frechet [56] a devenit o metodă standard, utilizată și de mulți alți cercetători. Fosfinarea s-a făcut utilizând copolimerul litiat stiren-1% divinilbenzen gonflabil, obținut prin reacția rășinii bromurate cu exces de n-BuLi în benzen, la 65°C timp de 2,5 –3 ore. Protocolul de fosfinare este următorul: rășina litiată obținută din 2,19 grame rășină bromurată, este suspendată în 30 ml THF uscat, după care i se adaugă 5 ml ClPPh<sub>2</sub>. După 1,75 ore la temperatura camerei, rășina se separă prin filtrare și se spală succesiv cu THF, Et<sub>2</sub>O, THF-apă, apă, THF, benzen și în final cu MeOH. După

uscare s-au obținut 2,87 grame rășină cu 5,96% fosfor, în care Bromul a fost înlocuit integral cu grupări -PPH<sub>2</sub>.

### 1.3.4 Obținerea polimerilor cu fosfor pornind de la polimeri funcționalizați cu grupări hidroxil

Polimerii funcționalizați cu grupări fosfinice pot fi obținuți prin reacția dintre un polimer conținând una sau multe grupări hidroxilice, ca de exemplu: polivinilalcool, polistiren liniar sau reticulat hidroximetilat, polieteri de tipul polietilenglicolului, rășini fenolformaldehidice sau polimeri naturali de tipul celulozei cu PCl<sub>3</sub>, ClPPh<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>PPh sau trialkil- sau triarilfosfiți: P(OR)<sub>3</sub>. [57, 58, 59, 60, 61]

Astfel prin reacția polivinilalcoolului suspendat în toluen cu diclorofenilfosfină dizolvată în toluen timp de 4 ore, la reflux, în atmosferă inertă de azot, se introduc pe lanțul macromolecular grupări fosfinice capabile să coordoneze complexii metalelor tranzitionale cu activitate catalitică. În condițiile unei mobilități suficiente a lanțului macromolecular, clorul rezidual poate fi eliminat cu formare de punți -O-P(Ph)-O- sau poate avea loc reticularea suplimentară prin reacție intra- sau intermoleculară cu grupări -OH reziduale.

Halogenul rezidual mai poate fi înlocuit cu alcool, alchil- sau ari-litiu sau trialkilaluminiiu [15]. Reacția a 4,4 grame PVA în 50 ml benzen cu 9,9 grame diclorofenilfosfină, a condus în condiții de reacții similare la produse insolubile conținând grupări -O-P(Cl)Ph sau reticulate prin legături -O-P(Ph)-O- (0,7% P). Dacă amestecuri de reacții similare au fost refluxate 24 de ore în prezența pirimidinei (1,5 ml) s-au obținut produse insolubile cu grade înalte de substituție și de reticulare [62].

Un alt procedeu de preparare este prezentat mai jos: la 5,5 grame de rășină Merrifield hidrolizată se adaugă în atmosferă inertă de azot, un exces de EtMgBr în Et<sub>2</sub>O și amestecul este menținut 16 ore la temperatura camerei. Polimerul separat prin filtrare este spălat cu Et<sub>2</sub>O. Suspensiei polimerului în Et<sub>2</sub>O i se adaugă 2,6 ml (4,1 grame; 30 mmoli) de PCl<sub>3</sub> proaspăt distilată (un exces de cca 3,5 ori) și amestecul se menține sub agitare încă 16 ore. Polimerul separat prin filtrare este spălat cu Et<sub>2</sub>O și se usucă. Apoi este adăugat suspensiei R<sup>X</sup>OMgBr (obținută din 4,6 grame (30 mmoli) R<sup>X</sup>OH și EtMgBr) în 70 ml dioxan. Amestecul este menținut sub agitare 3 zile la temperatura camerei. Polimerul separat prin filtrare se spală cu alcool și eter și este uscat sub vid, la temperatura camerei [63].

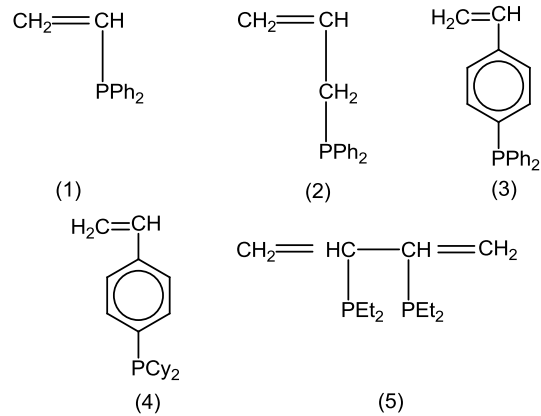
### 1.3.5 Obținerea polimerilor fosfinați prin reacții de polimerizare sau copolimerizare

Cei mai frecvent utilizați monomeri din această categorie sunt: vinil-difenilfosfină (1), alil-difenilfosfină (2), în principal p-difenilfosfinostire (3) și derivați analogi, 4-diciclohexilfosfinostiren (b) ori difosfine ale 1,3-butadienei, ca 2,3-(diethylfosfino)-1,3-butadiena (5) :

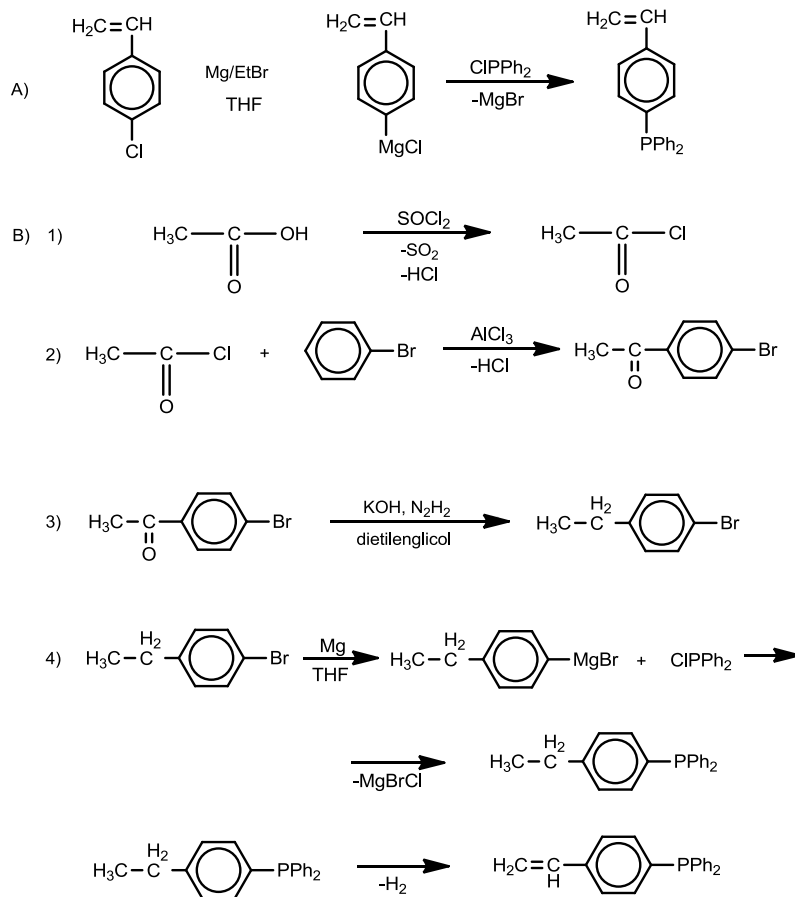
Cum monomerul cel mai frecvent utilizat este p-difenilfosfinostirenul, metodele de obținere a monomerilor fosfinați s-au particularizat pentru acest caz, alți monomeri fosfinați obținându-se pe căi analoge.

Metoda cea mai frecvent utilizată de obținere a p-stirildifenilfosfinei este cea pusă la punct de Robinowitz și Marcus [64], care implică reacția compusului Grignard clorura de p-stirilmagneziu.





Cele trei variante propuse de Robinowitz și Marcus sunt prezentate în detaliu în cele ce urmează datorită aplicării lor pe scară largă.



Schema 1

În primul procedeu autorii [65] prepară clorura de p-stirilmagneziu după următoarea procedură de sinteză: din 9,7 grame magneziu, 3 ml EtBr și 27,6 grame (0,2 moli) de p-clorostiren în 55 ml THF, fără a permite depășirea temperaturii de 60°C. După adăugarea unei cantități suplimentare de 50 ml THF, la terminarea reacției s-a luat o probă de 2 ml produs, care a fost hidrolizată cu apă și extrasă în CCl<sub>4</sub>. Prin cromatografie de gaze pe extras s-a detectat în principal stiren și p-clorostiren doar în urme, indicând că formarea compusului organomagnezian a fost practic completă. În decursul reacției se formează și cantități mici de polimeri (care precipită la introducerea extractului în metanol) [65]. Compusul Grignard se adaugă apoi încet unei soluții de 31,5 grame (0,142 moli) de ClPPh<sub>2</sub> în 150 ml THF. Reacția este exotermă și temperatura se menține la 50-60°C, prin răcire exterioară. La 10 minute de la terminarea adăugării ClPPh<sub>2</sub> amestecul menținut sub agitare se introduce în 200 ml apă rece conținând 33 grame NH<sub>4</sub>Cl. Amestecul rezultat se supune extracției cu THF (în prezența t-Butil-catechinei ca inhibitor de polimerizare). Extractul uscat pe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și redus la 75 ml este adăugat în hexan, precipitând 15 grame polimer. Prin eliberarea filtratului de THF se obține un amestec solid-ulei. La adăugarea de EtOH 95% și filtrare rezultă 20,25 grame de p-stirildifenilfosfina (50%) cu punct de topire 65-75 °C. După recristalizare din EtOH 95% temperatura de topire este 77-78°C [65].

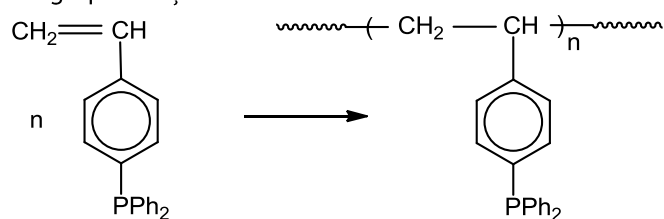
Alt procedeu propus de Robinowitz și Marcus [64] constă în prepararea compusului Grignard din 9,7 grame Mg, 3 ml EtBr și 27,6 grame (0,2 moli) de p-clorostiren în 150 ml THF. Amestecul de reacție este răcit la 0°C și apoi i se adaugă încet, menținând temperatura la 0-10°C, 31,5 grame (0,142 moli) de ClPPh<sub>2</sub>. După ce amestecul de reacție este adus la temperatura camerei, este prelucrat în modul descris anterior. Se obțin doar 4,2 grame de polimer. Din filtratul de la precipitarea polimerului se obțin 20,9 grame de p-stirildifenilfosfină (51%) purificată prin recristalizare din EtOH 95%.

Alt procedeu este utilizat de Manassen și Dror [66, 67] la prepararea p-n-butilfenil-difenilfosfinei, compuși utilizați ca și modele pentru liganzii polimeri utilizați la heterogenizarea catalizatorilor de Rh (I). Pe aceste modele autorii studiază influența ligandului polimer asupra vitezei de reacție și selectivității reacției de hidrogenare a olefinelor.

### 1.3.6 Obținerea polimerilor fosfinați prin homo- sau copolimerizarea monomerilor funcționalizați

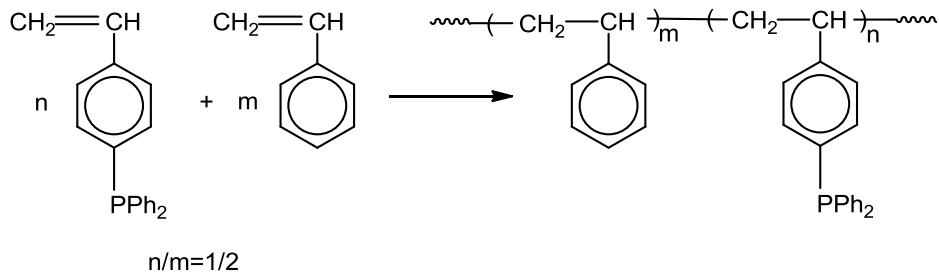
Obținerea polimerilor fosfinați prin homo-, co- sau terpolimerizarea unui amestec de monomeri corespunzători se poate face prin metodele clasice de polimerizare radicalică: în masă, în soluție sau în suspensie.

Homo- polimerizarea radicalică a monomerilor fosfinați duce la polimeri liniari, fiecare mer purtând grupa funcțională fosfinică:



La copolimerizarea radicalică a stirenului cu p-stirildifenilfosfină rezultă tot un produs macromolecular liniar, în care doar o fracțiune a merilor poartă gruparea funcțională fosfinică,

fracțiune care depinde de raportul molar monomer/comonomer. Există astfel posibilitatea teoretică, și în unele cazuri și practică, de a controla și „gradul de diluție” al grupei funcționale de-a lungul lanțului macromolecular și în perspectiva atașării unor specii chimice active, a căror concentrație poate fi astfel controlată.



În cazul copolimerizării în suspensie pot însă apărea o serie de probleme caracteristice. O primă problemă poate apărea în cazul în care monomerul funcționalizat are o anumită solubilitate în mediul de suspensie, situație în care proporția monomer/comonomer în copolimerul rezultat diferă față de cea a amestecului inițial de reacție. Monomerul funcționalizat solubilizat ar putea funcționa și ca agent tensioactiv care ar influența negativ stabilitatea suspensiei [68].

Și mai importante însă sunt reactivitățile relative față de homo- sau copolimerizare ale monomerului și comonomerului denumite rapoarte sau coeficienți de reactivitate. Ele constituie factorii determinanți pentru proporția și distribuția merilor de monomer și de comonomer de-a lungul lanțului macromolecular alături de raportul molar monomer/comonomer în amestecul inițial de reacție. În cazul p-stirilidifenilfosfinei (SDFF) și stirenului (S) rapoartele de reactivitate sunt respectiv 1,43 și 0,52, monomerul funcționalizat fiind considerabil mai reactiv. Acest lucru rezultă din calculul raportului de segmente de tipul SDFF și S din copolimerul (SDFF/S) precum și a lungimii medii a secvenței monomerilor de SDFF și respectiv de S.

Pentru un amestec inițial de SDFF și S în raportul molar 1:1, valorile  $(SDFF/S)_{polim}$ ,  $S_{SDFF}$  și  $S_S$  vor fi de 1,6; 2,4 și 1,5. Se poate astfel prevedea calitativ că în cazul acestui amestec inițial de monomeri, monomerul fosfinat va fi rapid încorporat, la început în blocuri de 2-3 meri, iar pe măsură ce concentrația sa va scădea, repartiția sa izolată devine mai probabilă. Rezultă deci că ar fi greu de preparat un suport în care monomerii fosfinați să fie semnificativ izolați de-a lungul lanțului macromolecular, fără a recurge la o proporție foarte redusă de monomer fosfinat în amestecul inițial de reacție. Astfel, chiar la raportul molar inițial SDFF/S=1/10, valorile caracteristice:  $(SDFF/S)_{polim}=0,2$ ,  $S_{SDFF}=1,2$  și  $S_S=6,2$ , indică încorporarea mai rapidă a monomerului fosfinat decât ar fi de așteptat din proporția inițială a comonomerilor [68].

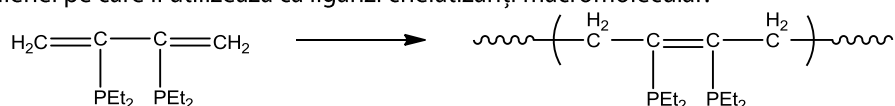
În cazul copolimerizării în suspensie a SDFF cu un monomer bifuncțional de tipul divinilbenzenului sau al terpolimerizării monomerului fosfinat cu stiren și divinilbenzen rezultă polimeri fosfinați reticulați, insolubili, sub formă de perle. Deși în acest caz apar complicații rezultate din formarea rețelei reticulare, este posibilă formarea unei imagini calitative asupra structurii rășinei și distribuției grupelor funcționale, cunoscând rapoartele de activitate ale monomerilor folosind un procedeu analog celui utilizat de Guyot și Bartholin [68].

Prin copolimerizarea radicalică în suspensie a monomerilor fosfinați cu stiren (sau alți monomeri) și opțional cu divinilbenzen, s-au obținut produse vâscoase sau solide utilizate ca suporturi catalitice fosfinate [69, 70, 71, 72].

Naaktge Boren, [73] homopolimerizează *p*-stirildifenilfosfină și *p*-diclohexilfosfină după următorul procedeu: 10 grame monomer se polimerizează în prezența a 0,03 grame AIBN în 30 ml benzen, timp de 24 ore, sub agitare, la 65°C, în atmosferă inertă de azot. Dacă soluția devine prea vâscoasă pentru a se putea agita se mai adaugă benzen. La sfârșitul reacției soluția se concentrează la 10-20 ml, iar polimerul se precipită prin adăugarea sub agitare în atmosferă inertă de azot a 150 ml hexan. Polimerul fosfinat format sub forma unui precipitat alb se separă prin centrifugare sub azot și se usucă sub vid (randament de reacție 50-70 %).

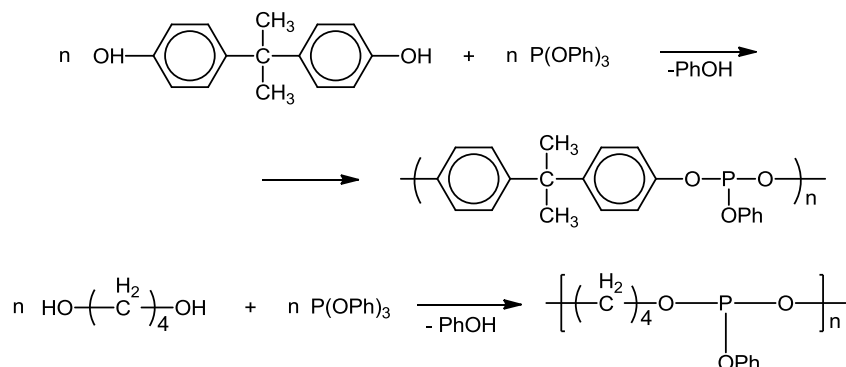
Uematsu, Kawakami, [74] obțin un copolimer liniar prin copolimerizarea stirenului cu *p*-stiril-difenilfosfină (raport molar 92 : 8), la 60°C în benzen, timp de o săptămână. Copolimerul rezultat a fost precipitat cu *n*-hexan și purificat prin reprecipitare. Autorii [74] obțin de asemenea un copolimer ternar reticulat, stiren- *p*-stirildifenilfosfină-divinilbenzen, prin terpolimerizare în suspensie. Raportul molar al celor 3 monomeri în amestecul inițial de reacție a fost de 93:5:2. Reacția s-a condus la 60°C, timp de 8 ore, în apă ca mediu de suspensie și folosind ca stabilizator de suspensie polivinilalcoolul (PVA). Polimerul rezultat se spală cu apă și apoi se refluxează în benzen pentru a înlătura urmele de monomer și oligomeri.

Muratova, Hairullina și Shullyndin [75] obțin copolimeri ai 2,3-di(dietilfosfino)-1,3-butadienei pe care îi utilizează ca liganzi chelatizanți macromoleculari:

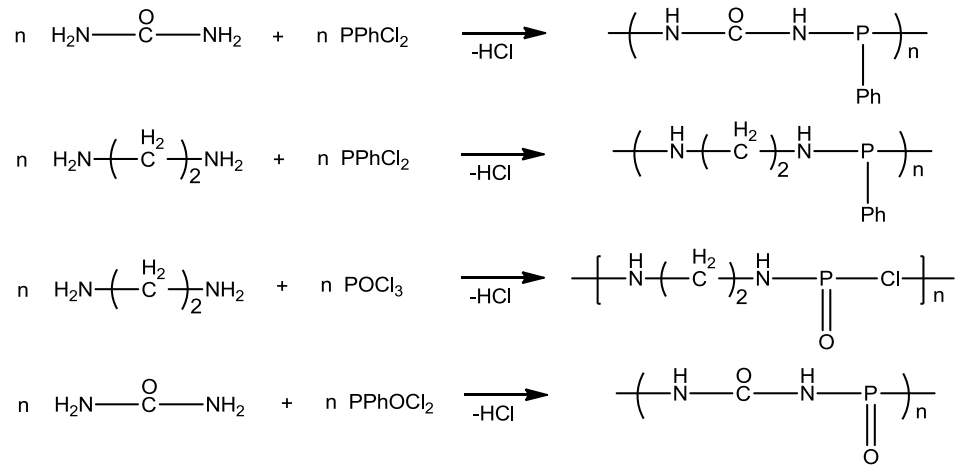


### 1.3.7 Obținerea polimerilor funcționaliți cu fosfor prin reacții de policondensare.

Polimeri de policondensare conținând fosfor au fost preparați prin reacția de esterificare directă a acizilor fosforului cu glicoli. Pe această cale Clark, Storrs și Barnes [76] au preparat liganzi macromoleculari prin reacția bisfenolului sau a altor glicoli cu trifenilfosfit la 100°C.



Au fost de asemenea preparați conținând fosfor în lanțul macromoleculare prin reacția unor derivați halogenați ai fosforului cu diamine, ca ureea sau etilendiamina [15, 77].



Prođuși obținuți se pot utiliza ca suporturi catalitice având capacitatea de a lega prin schimb de liganzi, complecși ai metalelor tranziționale cu activitatea catalitică [77].

## 1.4 PROCESE DE ADSORBȚIE

### 1.4.1 Introducere

Adsorbția este un proces în care o substanță (adsorbat), în fază gazoasă sau lichidă, se acumulează pe o suprafață solidă (adsorbant). Ea se bazează pe capacitatea materialelor poroase, cu suprafețe specifice mari, de a reține în mod selectiv specii chimice pe suprafața solidului (adsorbantului).

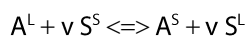
#### Adsorbția din soluție.

În acest caz, procesul de adsorbție are loc la contactul unei soluții cu o suprafață solidă. Fenomenul și mecanismul adsorbției din soluție este determinat atât de natura substanței dizolvate, dacă este moleculară sau ionică precum și de natura adsorbantului solid. Din acest motiv, adsorbția speciilor moleculare și adsorbția electroliților din soluție se studiază separat [78]. Adsorbția din soluție pe adsorbanti solizi prezintă numeroase aplicații practice dintre care se amintește eliminarea unor compuși nedorți din soluții, prin adsorbția lor pe suprafețe solide. În acest sens se amintește purificarea soluțiilor de zahăr pe cărbune activ și mai ales epurarea apelor pe diferiți adsorbanti solizi cum sunt: cărbunele activ, oxizi metalici sau neoliți [78].

Adsorbția din soluție este larg utilizată pentru indentificarea componentilor dintr-o soluție ce conține mai multe substanțe dizolvate.

În soluție adsorbția este întotdeauna un proces de schimb ce are loc în două moduri [2]. În primul rând, moleculele adsorbite la suprafață trebuie să înlocuiască moleculele de solvent. În al doilea rând, ca urmare a adsorbției, moleculele se eliberează de o parte din solventul ce le inconjoară. Această comportare are numeroase consecințe [78]:

1. Unele molecule nu sunt adsorbite doar din cauză că sunt atrase de suprafața adsorbantului solid ci deoarece soluția le poate respinge. Ca exemplu sunt substanțele hidrofobe față de apă. Acestea se adsorb rapid pe numeroase suprafețe solide mai degrabă datorită repulsiei lor față de apă decât interacțiunilor puternice cu adsorbantul.
2. Tratarea termodinamică trebuie să ia în considerare caracterul de schimb al adsorbției. Dacă substanța dizolvată înlocuiește de pe suprafața adsorbantului "v" molecule de solvent, procesul poate fi reprezentat astfel:



Unde:  $A^L$  – substanța dizolvată din soluție

$A^S$  – substanța dizolvată adsorbită pe suprafața adsorbantului solid

$S^S$  – molecula de solvent adsorbită la suprafață

$S^L$  – molecula de solvent din faza lichidă inconjuroată de alte molecule de solvent

3. Formarea straturilor polimoleculare este mai puțin probabilă în cazul adsorbției din soluție decât în cazul adsorbției gaz–solid deoarece interacțiunea cu adsorbantul este împiedicată (ecranată) de prezența solventului [78].

Procesul de adsorbție a moleculelor de adsorbat din faza de lichid în suprafața adsorbantului se presupune că parcurge următoarele etape [188]:

- a. Transfer de masă al moleculelor de adsorbat prin stratul de separație extern spre particula solidă;
- b. Transportul moleculelor de adsorbat de la suprafața particulei în zonele active prin difuzie în lichidul cu care sunt umpluți porii și migrația de-a lungul suprafeței solide a porului;
- c. Adsorbția moleculelor dizolvate pe zonele active de pe suprafața interioară a porilor.
- d. După ce molecula a fost adsorbită, ea poate migra pe suprafața porilor prin difuzie de suprafață [188].

Capacitatea de adsorbție depinde de natura suprafeței solidului (adsorbantului), în special de porozitatea sa și de aria suprafeței sale. Drept pentru care au fost dezvoltate diferiți adsorbanți cu porozitate mare și arie mare a suprafeței. Structura poroasă nu numai că determină creșterea ariei suprafeței, facilitând astfel adsorbția, dar și afectează cinetica adsorbției. Astfel, pentru a fi un adsorbant bun, trebuie să aibă o arie mare a suprafeței și să necesite mai puțin timp pentru stabilirea echilibrului de adsorbție [90].

După tipul mecanismului prin care se realizează adsorbția poate fi de 2 tipuri:

#### **Adsorbția fizică**

Adsorbția fizică este realizată prin forțe Van der Waals, interacțiuni dipolare și/sau legături de hidrogen. Nu există schimb de electroni între adsorbant și adsorbat. Deoarece nu este necesară o energie de activare pentru adsorbția fizică, timpul necesar pentru a atinge echilibrul este foarte scurt. Adsorbția fizică este un proces non-specific și reversibil.

#### **Adsorbția chimică**

Adsorbția chimică rezultă din legătura chimică dintre adsorbant și molecula de adsorbat, prin urmare este în același timp specifică și ireversibilă, iar proprietățile chimice și cele fizice ale adsorbantului sunt modificate. Legătura dintre adsorbant și adsorbat prin legătură covalentă se numește adsorbție chimică slabă, iar cea prin legături ionice se numește adsorbție chimică puternică.

### **1.4.2 Tipuri de interacțiuni adsorbant–adsorbat care determină adsorbția derivaților fenolici pe adsorbanti polimeri funcționalizați**

În literatura de specialitate au fost propuse trei mecanisme importante pentru a interpreta comportamentele la adsorbție ale fenolilor pe adsorbanti solizi.

#### **1.4.2.1 Interacțiuni de tip $\pi$ - $\pi$**

Au fost propuse diferite mecanisme pentru a explica adsorbția compușilor aromatici pe adsorbanti solizi. Cel mai larg acceptat mecanism de adsorbție, care a fost propus de mai mulți autori, se bazează pe interacțiuni de tip  $\pi$ - $\pi$  între electronii din nucleul aromatic din adsorbat și cei din structura adsorbantului [81, 82, 83]. Grupările funcționale de suprafață joacă un rol important în determinarea interacțiunilor dintre compușii organici și adsorbant la interfață. Prezența grupărilor bazice determină o creștere a densității de electroni  $\pi$  pe suprafața adsorbantului și astfel o creștere a potențialului de adsorbție a adsorbantului, în timp ce grupările acide scad bazicitatea adsorbantilor [84, 85].

Alți autori [86,87] au raportat că adsorbția depinde nu numai de volumul microporos, ci și de numărul total de grupări bazice și carbonilice și de raportul dintre grupările acide și cele bazice. Efectele solventului ar trebui luate în considerare în studiile referitoare la adsorbție. Moleculele de apă pot fi adsorbite pe grupările de la suprafață care contin hidrogen, prin legare cu hidrogenul, ceea ce este nefavorabil pentru adsorbția fenolilor deoarece sunt ocupate neeficient centre active de adsorbție. Presupunând acest lucru, moleculele de apă, adsorbite, devin centre de adsorbție secundare ce rețin alte molecule de apă prin intermediul legăturilor de hidrogen. Moleculele de apă adsorbite pot bloca intrarea moleculelor organice în porțiuni mari ale suprafeței [88, 89]

#### 1.4.2.2 Formarea complexilor donor-acceptor de electroni

Mecanismul de formare a complexilor de tip donor-acceptor de electroni presupune ca inelele aromatice ale adsorbatului să acționeze ca acceptori de electroni, iar grupările cu caracter bazic de pe suprafața adsorbantului servesc ca donori [90]; unde adsorbantul acționează ca donator de electroni, iar inelul de benzen dizolvat are un caracter atragător de electroni. Cu toate acestea, recent câteva studii au prezentat rezultate contradictorii [91, 92], în care capacitățile de adsorbție ale fenolilor nu au putut fi explicate de cantitatea de grupări bazice.

Conform studiilor termodinamice, natura adsorbției este în primul rând fizică, apoi se îmbunătățește odată cu creșterea gradului de substituție, însă adsorbția mai favorabilă a fenolilor substituți nu trebuie atribuită acestui mecanism.

#### 1.4.2.3. Fenomenul oligomerizării (adsorbția ireversibilă)

Impactul proprietăților suprafeței adsorbantilor asupra oligomerizării compușilor fenolici a fost studiat de Vidic și colaboratorii [93]. După studierea efectelor grupărilor funcționale de suprafață, acide și bazice, ale metalelor și/sau oxizilor metalici, ei au concluzionat că grupările funcționale de suprafață bazice care conțin oxigen sunt principalele răspunzătoare de proprietățile adsorbantului în procesul de oligomerizare. Mai mult decât atât, dimensiunea moleculară relativă a adsorbatului raportată la dimensiunea porilor adsorbantului se presupune că joacă un rol major în procesul de oligomerizare de la suprafața adsorbantului.

Oligomerizarea compușilor fenolici pe suprafața cărbunelui activ a fost confirmată de mulți cercetători [93, 94, 95, 96]. Radicalii fenolici formați din fenol după pierderea unui proton, formează produși moleculari stabili cuplându-se ca dimeri. Dimerii se pot cupla cu un alt radical fenolat pentru a forma un trimer și așa mai departe [97]. Acești fenoli oligomerizați sunt legați în mod esențial și ireversibil de suprafața cărbunelui [98]. Ca o consecință, regenerarea cărbunelui activ după oligomerizarea compușilor fenolici este foarte dificilă.

#### 1.4.3. Factori care influențează procesul de adsorbție

Capacitatea de adsorbție a adsorbantilor pentru adsorbția din soluție a compușilor fenolici depinde de o serie de factori, nu numai de natura adsorbantului ci și de natura adsorbatului, de valoarea sa pKa, de grupările funcționale prezente, de polaritate, de



solubilitatea în apă, de dimensiunea și masa moleculelor [99, 100]. În plus, condițiile de lucru cum ar fi pH-ul soluției, tăria ionică și temperatura sunt și ele implicate în adsorbție, ceea ce ar putea avea implicații asupra interacțiunilor dintre adsorbant și adsorbat [101, 102, 103].

### 1.4.3.1 Dimensiunile porilor

Numărul total de pori, forma și dimensiunea lor determină capacitatea de adsorbție și chiar viteza de adsorbție dinamică a adsorbantului. Gama de dimensiuni ale porilor, definite conform Uniunii Internaționale pentru Chimie Pură și Aplicată (International Union of Pure și Applied Chemistry, IUPAC) este rezumată în tabelul de mai jos [104].

Tabelul 1 Clasificarea IUPAC a dimensiunilor porilor

Tipul porilor	Dimensiunea porilor (nm)
submicropori	< 0.4
ultramicropori	< 0,7
supermicropori	0,7 - 2
micropori	< 2
mezopori	2 - 50
macropori	> 50

### 1.4.3.2 Suprafața specifică a adsorbantului

Suprafața specifică este o proprietate importantă care determină utilizarea adsorbantului și capacitatea de adsorbție a acestuia. Aria suprafeței totale a adsorbantilor, ce variază între 500 și 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, cuantifică zonele de adsorbție în care se pot lega moleculele [105]. Microporii asigură de obicei cea mai mare proporție a suprafeței interne și contribuie la cea mai mare parte a volumului total al porilor. Mezoporii, macroporii și suprafața neporoasă a mostrei reprezintă suprafața externă. Deși cea mai mare parte a adsorbției are loc în micropori, mezo- și macroporii joacă și ei un rol important în orice proces de adsorbție deoarece ei favorizează accesul adsorbatului la micropori. Mai mult chiar, adsorbția multistrat are loc numai în mezo- și macropori.

### 1.4.3.3 Grupările funcționale de suprafață

Capacitatea de adsorbție a unui adsorbant este determinată nu numai de proprietățile texturii poroase a materialului, dar și de natura chimică a suprafeței sale [106]. Suprafața adsorbantilor este în general eterogenă.

Grupările funcționale de suprafață pot fi clasificate în două tipuri majore: grupări acide ce constau în principal din grupări carboxilice, lactone și fenoli și grupări bazice cum sunt eterii și carbonilii [107, 108, 109]

În cazul adsorbției din fază lichidă, tipul de grupări funcționale de suprafață influențează procesul într-o mare măsură, schimbând caracterul interacțiunilor dintre moleculele dizolvate și suprafața adsorbantului [84, 85]. Astfel, grupările funcționale cu caracter acid sau bazic existente pe suprafața adsorbantului determină sarcina, hidrofobia și

densitatea electronică a adsorbantului, explicând diferențele în activitatea adsorbantului față de diferite substanțe.

Se observă o creștere a adsorbției odată cu scăderea concentrației de grupări acide de suprafață [82, 84]. Creșterea numărului de grupări funcționale acide de suprafață întărește natura hidrofilă a adsorbantilor și astfel le scade afinitatea față de compușii organici nepolari și, dimpotrivă, crește capacitatea de adsorbție pentru moleculele polare [110, 111, 112]. Pe de altă parte, grupările funcționale bazice duc în mod esențial la creșterea afinității pentru moleculele organice cu o solubilitate limitată în apă, cum sunt fenolii [113].

Sarcina superficială a adsorbantului depinde de pH-ul soluției și de punctul său de sarcină zero (valoarea pH-ului la care sarcina superficială este zero). O sarcină negativă va rezulta din disocierea grupărilor funcționale care conțin oxigen de suprafață, de tip acid, cum sunt grupările carboxilice și cele fenolice. Sarcina superficială pozitivă se poate datora grupărilor de suprafață conținând oxigen, grupe cu caracter bazic. [84].

#### 1.4.3.4 Influența naturii adsorbatului

Performanțele de adsorbție ale adsorbantilor pentru derivați ai fenolului, inclusiv 2,4-diclorofenol [114, 115], pentaclorofenol [116], 4-nitrofenol [117] și clorofenoli, au fost raportate în studiile anterioare. În general, se presupune că grupările de substituenți nu sunt implicate direct în interacțiunile cu suprafața adsorbantului [118], dar pot influența proprietățile moleculare care afectează la rândul lor procesul de adsorbție și pot induce efecte sterice.

##### 1.4.3.4.1. Efectul asupra grupărilor de substituenți donori/acceptori de electroni

Interacțiunile  $\pi$ - $\pi$  rezultă din interacțiunile dintre electronii  $\pi$  din inelele aromatice ale fenolilor și cele din suportul adsorbant. Introducerea grupărilor funcționale ar modifica interacțiunile  $\pi$ - $\pi$  dintre fenoli și adsorbant. Se presupune ca grupările acceptoare de electroni îmbunătățesc interacțiunile  $\pi$ - $\pi$  reducând densitatea de electroni a electronilor  $\pi$ , reducând interacțiunile electrostatice repulsive dintre inelele aromatice. Având în vedere că atât grupările nitro ( $-\text{NO}_2$ ) cât și cele cloro ( $-\text{Cl}$ ) sunt grupări acceptoare de electroni, interacțiunile  $\pi$ - $\pi$  sunt îmbunătățite atunci când se mărește numărul acestor grupări. Gruparea nitro- are o disponibilitate mai puternică de acceptare de electroni decât gruparea cloro-, prin urmare, interacțiunile  $\pi$ - $\pi$  sunt mai puternice pentru nitrofenoli decât pentru clorofenoli. Unii autori [114, 115, 119] au considerat că acest efect joacă un rol important în adsorbția fenolilor pe adsorbanti solizi.

Unii autori [91] au studiat comportamentul de adsorbție al fenolului și clorofenolilor pe cărbune activ și au constatat că ordinea de adsorbție a fost: fenol < 2-clorofenol < 4-clorofenol < 2,4-diclorofenol < 2, 4, 6-triclorofenol < pentaclorofenol, unde gruparea cloro- este o grupare acceptoare de electroni și, de aceea, densitatea de electroni din inelul aromatic scade pe măsură ce crește numărul de grupări halogen.

#### 1.4.3.4.2. Dimensiunile moleculare

Dimensiunile moleculare ale adsorbatului pot avea implicații asupra adsorbției. Moleculile cu o dimensiune potrivită ar fi adsorbite mai favorabil deoarece au mai multe zone de contact cu suprafața adsorbantului. Dimpotrivă, dacă dimensiunea moleculară este relativ mare, molecula de adsorbat va avea dificultăți în a se intra în porii a căror dimensiune nu este suficient de mare, datorită efectelor de împiedicare sterică. Efectele sterice ar putea fi cauzate de o serie de motive:

- pori cu dimensiuni extrem de mici ar putea fi inaccesibili pentru moleculele mari;
- partea interioară a porilor ar putea să nu fie accesată din cauza blocajului moleculelor adsorbite;
- moleculele ar putea să nu fie atât de compacte în pori din cauza eventualelor grupărilor de substituenți.

Cinetica de adsorbție și izotermele sunt afectate semnificativ de dimensiunea moleculară a dinitrofenolului și 4-nitrofenolului [119, 120]. Unii autori [121] au constatat că safranina-O are o capacitate de adsorbție mai mică decât fenolul; acest lucru ar putea fi explicat de dimensiunea moleculară mare a safraninei-O.

Alții și colaboratorii [122] au raportat că ordinea de adsorbție: *p*-nitrofenol > albastru de metil > rodamină se datorează porozității adsorbantului, fiind corelată cu dimensiunile moleculare ale speciei chimice adsorbite.

#### 1.4.3.4.3. Solubilitatea adsorbatului

Atât solubilitatea cât și structura chimică a substanțelor organice sunt factori de importanță majoră în adsorbție. Pe de o parte, se evidențiază faptul că, odată cu creșterea solubilității în apă a adsorbatului, capacitatea de adsorbție scade. Dizolvarea adsorbatului este legată de obicei de polaritatea sa și compatibilitatea cu solventul. Cu cât adsorbatul este mai polar, are o solubilitate mai mare în solvenți polari. Capacitățile de adsorbție depind de solubilitatea compușilor fenolici în apă. Moreno-Castilla și colaboratorii [123] au raportat creșterea capacității de adsorbție odată cu scăderea solubilității în apă a derivaților fenolici.

Alți autori [124] au arătat că nitrobenzenul este adsorbit foarte puternic, 4-nitrofenolul și 4-clorofenolul se adsorb mai slab, iar adsorbția fenolului este cea puțin eficientă. Solubilitatea este un factor important care influențează echilibrele de adsorbție-desorbție. Deoarece fenolul este de 5 ori mai solubil decât 4-nitrofenolul, adsorbabilitatea fenolului pe suprafața adsorbantilor este mai scăzută [125].

#### 1.4.3.4.4 Hidrofobicitatea

Interacțiunile hidrofobe se consideră a contribui și ele la adsorbția fenolilor [84]. În soluție apoasă, adsorbatul cu o hidrofobie mai mare are o tendință mai puternică de a fi adsorbit și reținut pe suprafața adsorbantilor sau în pori. Compușii hidrofobi au tendința să fie împinși spre suprafața adsorbantului și, de aceea, ei sunt mai bine adsorbiți decât compușii hidrofilii.

### 1.4.3.5 pH-ul soluției

Modificarea valorii pH-ului soluției ar putea duce la modificarea caracteristicilor chimice de la suprafața adsorbantului și a formei adsorbatului, motiv pentru care pH-ul joacă un rol important în performanțele de proceselor de adsorbție. Speciile acide sau alcaline pot schimba chimia suprafeței adsorbantului reacționând cu grupările de la suprafață. Aceste efecte pot induce la modificări semnificative în echilibrul de adsorbție în funcție de pH [126]. Grupările funcționale prezintă interacțiuni cu apa, dependente de pH, ceea ce duce la transformări la nivelul centrelor active [127, 128]. Eliminarea speciilor acide/bazice ar putea astfel, să dea naștere unei schimbări concomitente atât a pH-ului mediului cât și a pH-ului suprafeței. Adsorbatul este în principal sub formă protonată la un  $\text{pH} < \text{pKa}$  și sub formă deprotonată la un  $\text{pH} > \text{pKa}$ . Aceste efecte pot duce la modificări importante în echilibrul de adsorbție [129]. Conform unor studii anterioare [130, 131] valoarea pKa a fenolului la 30°C este 9,89. Când pH-ul soluției depășește valoarea pKa a fenolilor, fenolii există îndeosebi ca ioni negativi de fenolat, în timp ce grupările funcționale de suprafață pot fi fie neutre, fie încărcate negativ. Reducerea adsorbției la un pH mare este posibil să se datoreze solubilității crescute a fenolului, abundenței de ioni OH<sup>-</sup>, care măresc gradul de împiedicare a difuziei ionilor fenolat și cresc repulsia electrostatică dintre zonele încărcate negativ de la suprafața adsorbantului și adsorbat [135].

În mod similar, Singh și colaboratorii [136] au observat că eliminarea fenolului și a 2,4-dicloro-fenolului scade atunci când pH-ul crește, iar adsorbția maximă a fost observată la un pH acid pentru ambii fenoli. O mai mare adsorbție a fenolilor la un pH mai mic a fost raportată și de alți autori [126, 137]. Așadar, se poate aprecia fenolii efectiv adsorbiți de adsorbant sunt molecule, nu ioni fenolat. Astfel, interacțiunile moleculare ce includ legături de hidrogen, interacțiuni hidrofobe și forțe Van der Waals sunt factorii posibili pentru adsorbția fenolilor. Mai mult decât atât, Amin [138] a raportat că pe măsură ce pH-ul în sistem crește, numărul de zone încărcate negativ crește, ceea ce nu favorizează adsorbția anionilor direcți de colorant albastru datorită repulsiei electrostatice.

### 1.4.3.6 Temperatura

Eterogenitatea suprafeței adsorbanților provine din două surse: cea geometrică și cea chimică. Eterogenitatea geometrică (porozitatea) este rezultatul diferențelor de dimensiune și formă a porilor. Eterogenitatea chimică este asociată cu diferitele grupări funcționale de pe suprafața adsorbantului și cu diferiți contaminanți ai suprafeței. Atât eterogenitatea geometrică, cât și cea chimică contribuie la potențarea proprietăților de adsorbție ale adsorbanților. Efectul structurii chimice a suprafeței adsorbanților asupra adsorbției fenolului, scade odată cu creșterea temperaturii, iar eterogenitatea geometrică determină adsorbția fenolului la temperaturi mai mari [142]. Cu toate acestea, la temperatura ambiantă, influența grupărilor funcționale de la suprafață este semnificativă. În plus, adsorbția apei de către adsorbanți, împreună cu schimbarea la nivelul energiei interacțiunilor fenol-apă odată cu temperatura, modifică semnificativ mecanismul de adsorbție a fenolului.

Efectele de solvent sunt strâns legate de temperatură, deoarece temperatura influențează nu numai adsorbția apei, ci și gradul de hidratare al moleculelor fenolice [118]. Acest efect negativ al temperaturii asupra adsorbției fenolului este preconizat pentru adsorbția fizică, având o natură exotermă în majoritatea cazurilor [143, 144].

### 1.4.3.7 Tăria ionică (Adăugarea de săruri anorganice)

Efectul a trei săruri anorganice, KCl, KI și NaCl, asupra adsorbției fenolului de către tipurile comerciale de adsorbanti a fost analizat de mai mulți autori [145]. Aceștia au constatat că prezența acestor săruri a avut numai un efect modest asupra adsorbibilității fenolului. În schimb Kamble și colaboratorii [149] arată în mod clar că sărurile au un efect deosebit de puternic generând scăderea capacității de adsorbție. Prezența acestor ioni ar putea bloca și zonele active de pe suprafața adsorbantului, dezactivând astfel adsorbantul față de moleculele organice.

Pe de altă parte, Tang și colaboratorii [117] au raportat că odată cu creșterea cantității de clorură de sodiu crește și cantitatea de p-nitrofenol absorbită până la stabilirea echilibrului. Mecanismele propuse ale adsorbției îmbunătățite, presupun interacțiuni între ionii de apă și ionii de adsorbat în acest sistem. Clorura de sodiu se separă în ioni  $\text{Na}^+$  și  $\text{Cl}^-$  în soluție apoasă. Există un câmp electrostatic puternic în jurul anionilor și cationilor; astfel, în jurul acestor ioni se formează un șir orientat de molecule de apă. Existența ionilor sporește interacțiunile apă-apă și crește hidrofobia adsorbatului în direcția opusă [150], ceea ce este benefic pentru adsorbție.

Din datele de literatură se poate concluziona că nu există un consens cu privire la efectul de sare.

### 1.4.3.8 Adsorbția competitivă

Tratarea apei de băut și a apelor uzate pe diferiți adsorbanti presupune uneori o multitudine de adsorbați care concurează pentru centrele de adsorbție de pe suprafața adsorbantului. Astfel, o înțelegere amănunțită a efectului competitiv al diferiților compuși organici asupra adsorbției este foarte importantă. Aceste sisteme competitive, în special cele care conțin un mare număr de substanțe dizolvate, sunt foarte complexe. Mulți factori influențează echilibrele de adsorbție, cum ar fi eterogenitatea structurală și energetică a unui adsorbant și diferențele de proprietăți fizico-chimice ale adsorbanților, ceea ce complică situația [151].

Materia organică naturală (MON) concurează prin două mecanisme majore, concurența directă pentru centre active și blocajul porilor [152]. Moleculele mici, puternic adsorbante ale MON, cu dimensiuni comparabile cu cele ale compusului țintă, sunt principalele răspunzătoare pentru concurența directă pentru centrele active, reducând astfel capacitatea de adsorbție pentru compusul țintă [155, 156].

Chern și Chien [157] au studiat adsorbția competitivă a acidului benzoic și a p-nitrofenolului pe cărbune activ. Autorii au observat că procesul de adsorbție este explicat cu succes de modelul izotermei lui Langmuir. Atât datele referitoare la echilibru cât și parametrii izotermei Langmuir au indicat afinitatea crescută a cărbunelui activ față de p-nitrofenol comparativ cu acidul benzoic.

Mai mult decât atât, Lu și Sorial [158] au raportat că în cazul adsorbției competitive 2-metilfenolul are mai multă afinitate decât fenolul față de adsorbantii solizi și au arătat și că posibilitatea ca specia chimică să oligomerizeze scade comparativ cu sistemul singular, în care 2-metilfenolul și fenolul sunt supuși individual și separat procesului de adsorbție.

#### 1.4.4. Tipuri de adsorbanți utilizați pentru adsorbția derivaților fenolici din soluție apoasă

În continuare sunt prezentați câțiva dintre cei mai importanți adsorbanți folosiți în adsorbția fenolului și a derivaților săi.

##### 1.4.4.1 Adsorbția derivaților fenolici pe cărbune activ

Cărbunele activ este cel mai popular și cel mai larg utilizat adsorbant în tratarea apelor uzate. Acesta a fost recunoscut drept cel mai vechi adsorbant cunoscut în tratarea apelor uzate.

Cărbunele activ este un material carbonic solid, poros. Încă din anul 1500 î.Hr., mangalul și lemnul carbonizat au fost utilizate la filtrarea apei de băut, ca adsorbant medical și agent de purificare în India și Egipt. Cărbunii activi pot fi produși din orice precursor carbonic solid, sintetic sau natural. Ei pot fi pregătiți dintr-un număr mare de surse (chiar din coajă de nucă de cocos). Orice sursă de carbon poate fi convertită în cărbune activ printr-o serie de metode. Sunt produse diferite forme fizice de cărbune activ, în funcție de aplicabilitatea lor sub aceste forme, cele mai comune două forme fiind cea granulară, folosită la coloanele de adsorbție, și cea pulverulentă, folosită în adsorbția discontinuă urmată de filtrare [118, 159]. Cărbunele activ sub formă de pulbere a fost produs prima oară pentru a fi comercializat în Europa la începutul secolului al XIX-lea. Apariția cărbunelui activ comercial îi poate fi atribuită lui Raphael Von Ostrejko în 1900. Datorită costului mare al acestui tip de cărbune activ, uneori acesta a era pregătit din materiale ce conțineau cărbune, cum ar fi turba, cenușa neagră, mangalul, lignitul, cărbunele bituminos, cocsul de petrol, coajă de orez, coajă de palmier, rumeguș, coajă de nucă de cocos, cărbune bituminos etc.

Cărbunele activ are o arie a suprafeței interne și un volum al porilor foarte mari, proprietăți care îl fac să fie convenabil pentru utilizarea ca adsorbant, catalizator sau suport de catalizator în procese în fază gazoasă sau lichidă pentru purificare și recuperare chimică. Stoeckli și colaboratorii [160] au raportat adsorbția fenolilor și a 3-clorofenolului din soluție apoasă pe cărbunele activ. Autorii au constatat că derivații fenolici sunt adsorbiți ca monostraturi pe diferite tipuri de cărbune activ, atât poroase cât și neporoase, cu condiția ca proprietățile suprafeței să fie bazice, iar nivelul pH-ului să fie mai mic decât cel de disociere a compușilor.

Qadeer și Rehan [161] au prezentat adsorbția fenolului de către cărbunele activ comercial și au constatat că timpul de echilibru a fost foarte scurt sau instantaneu (cinci minute). Datele obținute au fost prelucrate folosind diferite izoterme, însă izoterma lui Langmuir a fost cea mai potrivită, coeficienții de determinare fiind  $R^2 > 0,99$ .

Cărbunele activ, activat și mai mult prin ozonare, a fost folosit de alți cercetători [162] pentru a adsorbi fenolul, p-nitrofenolul și p-clorofenolul din soluție apoasă. Autorii au raportat că structura poroasă a cărbunelui tratat cu ozon a rămas neschimbată. De asemenea au observat că tratarea cu ozon la temperatura camerei a scăzut capacitatea de adsorbție a compușilor fenolici, dar că la 100°C capacitatea de adsorbție nu a scăzut, ci a fost îmbunătățită în special în cazul adsorbției fenolului și p-nitrofenolului.

Cărbunele activ comercial a fost folosit și de Vasu [163] pentru a adsorbi fenolul și o-crezolul din soluție apoasă. Acesta a raportat că nu au fost modificări semnificative ale adsorbției atunci când pH-ul a variat, dar că a existat o ușoară scădere a capacității de



adsorbție atunci când a crescut pH-ul. El a sugerat că acest lucru s-ar putea datora solubilității crescute a moleculelor de fenol în condiții alcaline astfel încât moleculele de fenol rămân în soluție mai degrabă decât să fie adsorbite pe suprafața cărbunelui. S-a mai notat faptul că adsorbția compușilor fenolici (fenol și *o*-crezol) a crescut odată cu creșterea temperaturii, ceea ce sugerează că procesul este endoterm și că desorbția poate fi realizată prin eluare cu acid clorhidric diluat. Când datele au fost prelucrate cu ajutorul diferitelor tipuri de izoterme, izoterma lui Langmuir s-a cea care descrie cel mai bine procesul de adsorbție. Capacitățile de adsorbție în monostrat constatate au fost de 0,7877 și respectiv 0,5936 mmol/g, iar studiile cinetice au arătat că procesele de sorbție pot fi reprezentate mai bine de o cinetică de pseudo ordin 2.

Un nou studiu [167] a analizat procesul umplerii microporilor cu fenol din soluțiile diluate și concentrate ale acestuia. Tehnicile combinate calorimetrice și de adsorbție au arătat că, în cazul adsorbției fenolului din soluții apoase, fie diluate fie concentrate, apa este întotdeauna adsorbită preferențial de grupările de suprafață ale cărbunelui care conțin oxigen, ceea ce reduce suprafața și/sau volumul microporilor disponibil pentru moleculele de fenol și explică din punct de vedere cantitativ scăderea adsorbției limitative a fenolului pe un anumit tip de cărbune, după oxidare. În cazul soluțiilor diluate mecanismul corespunde învelirii suprafeței totale (suprafața externă și pereții microporilor) într-un monostrat de fenol. Pe de altă parte, pentru soluții concentrate (15-25% apă), autorii au observat un proces de umplere a microporilor cu fenol. Ambele mecanisme au fost descrise în cadrul teoriei lui Dubinin.

S-a realizat un studiu experimental [168] privind eliminarea prin adsorbție a fenolului și *o*-crezolului din soluții apoase diluate folosind cărbune activ granular comercial. Studiile privind adsorbția în modul discontinuu au fost realizate prin varierea unor parametri precum: concentrația soluției de fenol, timpul, pH-ul și temperatura. Pentru studiul echilibrului de adsorbție, au fost aplicate binecunoscutele ecuații ale izotermelor Freundlich, Langmuir și Redlich-Peterson și au fost calculat parametrii izotermelor. Capacitățile de adsorbție în monostrat Langmuir constatate au fost de 0,7877 și de 0,5936 mmol/g pentru fenol și respectiv, *o*-crezol. Studiile cinetice realizate indică faptul că procesele de sorbție pot fi mai bine reprezentate de cinetica de pseudo-ordin doi. Procesele de adsorbție s-au constatat a fi endoterme și au fost evaluați parametrii termodinamici. În afară de studiile de adsorbție, au mai fost realizate și studii de desorbție, care au indicat că moleculele de fenol sorbite pot fi desorbite cu HCl diluat.

Conform unui studiu efectuat de Shawabkeh și Abu-Nameh [132] s-a pregătit cărbunele activ tratând în prealabil coaja de nucleu de pecan cu acid fosforic, după care suprafața a fost tratată cu dodecil sulfat de sodiu (un surfactant anionic) pentru eliminarea fenolului și a albastrului de metil. Pe de altă parte, adsorbția maximă a cărbunelui activ pentru colorant a fost de 98%. Capacitatea de sorbție de 410 mg/g a fost obținută la un pH 9, iar pentru fenol 18 mg/g la un pH 11 pentru concentrația inițială de 35 mg/l. De asemenea, ei au observat că s-a obținut o adsorbție moderată pentru fenol, cu o capacitate de 18 mg/g la pH 11, la aceeași concentrație a soluției. Creșterea sau scăderea pH-ului soluției are un efect asupra sorbției ambilor adsorbanți. Pentru modelarea procesului de adsorbție au fost folosite izotermele Langmuir și Freundlich [132].

Ozkaya [133] a studiat capacitatea cărbunelui activ de a adsorbi fenolul din soluție apoasă. Au fost realizate studii de cinetică discontinuă și izotermă pentru a evalua efectul timpului de contact, al concentrației inițiale și caracteristicile de desorbție de pe cărbunele activ. Datele termodinamice la echilibru în soluții apoase au fost reprezentate folosind diferite

tipuri de izoterme. Studii referitoare la desorbție pentru a recupera fenolul adsorbit din cărbunele activ au fost realizate folosind o soluție de NaOH. Este necesar să se propună un model adecvat pentru a înțelege mai bine mecanismul desorbției fenolului. În acest scop, au fost comparate modelul difuziei prin pori și cel al cineticii de ordin unu. Constanta vitezei de difuzivitate ( $D/r^2$ ) și cea a vitezei de desorbție de ordinul unu ( $kD$ ) au fost determinate ca fiind egale cu  $6,77 \times 10^{-4}$  și respectiv,  $3,924 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . S-a stabilit că izotermele de adsorbție care s-au potrivit cel mai bine au fost în următoarea ordine: izotermele Langmuir > Toth > Redlich–Peterson > Freundlich.

Lin și Juang [134] au verificat posibilitatea utilizării cărbunelui activ, a rășinilor sintetice și a diferiților adsorbanti naturali cu preț redus pentru eliminarea fenolului și a derivaților săi din ape contaminate. În principiu, în studiul lor autorii au inclus acele lucrări de cercetare în care au lucrat cu materiale ieftine cum ar fi cenușa din cărbune, nămol, biomasă, zeoliți și alți adsorbanti, care au o mare capacitate de adsorbție și sunt disponibile pe plan local. În afară de aceasta, ei au făcut și o comparație a performanțelor adsorbante cu cele ale cărbunelui activ și rășinilor sintetice și au constatat că adsorbantii care ies în evidență pentru capacitatea lor mare de adsorbție sunt rebuturi de cărbune, cărbune rezidual tratat cu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , nămol activ uscat, nămol roșu și montmorillonit, cetil-trimetilamoniu modificat cu bromură. Dintre rășinile sintetice, HiSiv 1000 și IRA-420 au prezentat o capacitate mare de adsorbție a fenolului, iar Amberlit XAD-4 a dovedit o capacitate bună de adsorbție pentru 2-nitrofenol. Acești adsorbanti polimerici au fost considerați potriviți pentru tratarea efluenților industriali ce conțin fenol și derivați ai săi [134].

Alți cercetători au analizat adsorbția compușilor fenolici precum fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 4-nitrofenol și 2,4-dinitrofenol pe fibre de cărbune activ din soluții apoase. Capacitățile de adsorbție au respectat următoarea ordine: 2,4,6-triclorofenol > 2,4-dinitrofenol  $\approx$  2,4-diclorofenol > 4-nitrofenol > 4-clorofenol > 2-clorofenol > fenol. Izotermele de adsorbție la diferite temperaturi au fost determinate și modelate cu ajutorul ecuațiilor Langmuir, Freundlich și Redlich–Peterson. Parametrii termodinamici au fost calculați și corelați cu comportamentele de adsorbție. Au fost studiate și efectele pH-ului soluției asupra adsorbției. Mecanismul de adsorbție a fost discutat pe baza rezultatelor experimentale, iar interacțiunile  $\pi$ - $\pi$ , efectele solvenților, interacțiunile hidrofobe și dimensiunile moleculare au fost considerate a fi importante în adsorbție. Studiile cinetice au evidențiat o cinetică de adsorbție rapidă a fenolilor datorită structurii cu pori deschiși a adsorbantului. Cinetica s-a potrivit cu pseudo-ordinul unu, cu pseudo-ordinul doi și cu modelele de difuziune intra-particulă. Efectele sterice asupra cineticii de adsorbție au fost observate pentru 2,4,6-triclorofenol, 4-nitrofenol și 2,4-dinitrofenol, însă un impact serios asupra adsorbției finale a fost constatat numai pentru 2,4-dinitrofenol. A fost abordată și relația dintre efectele sterice și dimensiunea moleculară [139].

A fost analizată utilizarea cărbunelui activ într-un reactor cu circulație de aer multi-fază, cu buclă exterioară în tratarea apei uzate fenolice. Studiile efectuate au raportat că s-a reușit o eliminare de aproape 95% a fenolului, cu un timp de eliminare mai scurt [170]. De asemenea, autorii au observat că datele cinetice erau potrivite pentru modelele de difuziune intraparticulă, pentru modelul de pseudo-cinetică de ordinul doi. Parametrii termodinamici care caracterizează echilibrul au fost de asemenea determinați pentru a vedea dacă se respectă modelul Langmuir sau modelul Freundlich. Autorii au concluzionat că parametrii optimi pentru îndepărtarea fenolului au fost constatați ca fiind un pH de 3,5 și o cantitate de adsorbant de 2g/L [170].



Moraitopoulos și colaboratorii [171] au studiat adsorbția fenolului și a 3-nitrofenolului din soluții apoase pe o coloană conținând un strat de cărbune activ, cu funcționare semi-continuă și continuă. Autorii au raportat că la compararea celor două procedee diferite (semi-continuă și continuă cu reflux), adsorbția adsorbaților după 1 oră a fost mai mare folosind metoda continuă cu reflux, decât dacă s-a folosit metoda semi-continuă. De asemenea, ei au observat că fenolul s-a adsorbit mai bine decât 3-nitrofenolul în ambele cazuri [171].

A fost de asemenea studiată [172] adsorbția fenolului pe cărbune activ granular. Colectivul de cercetare a observat că adsorbția atinge echilibrul după un timp de circa 300 de minute [172]. Datele s-au potrivit mai bine cu modelul izotermei lui Langmuir, iar datele cinetice au confirmat o cinetică de pseudo-ordin doi.

Eliminarea prin adsorbție a fenolului din apele uzate industriale a fost studiată și de Kiran și Chandrajit [173]. Aceștia au raportat că pH-ul optim a fost 8 și că creșterea temperaturii mărește capacitatea de adsorbție. Ei au mai observat și faptul că doza de adsorbant optimă a fost de 30 g/L și că timpul de stabilire a echilibrului a fost de 24 de ore.

A fost studiată adsorbția fenolului și clorofenolului din soluție apoasă pe un cărbune activ comercial în sistem de adsorbție discontinuă. S-a observat că echilibrul a fost atins după 60 de minute și că pH-ul optim a fost 6 [174]. De asemenea, autorii au reținut că dozajul optim de adsorbant a fost 0,2 g/L și că ridicarea temperaturii a condus la scăderea capacității de adsorbție, sugerând astfel că apare o scădere a forțelor de atracție dintre adsorbat și adsorbant odată cu creșterea temperaturii. Când au fost prelucrate cu ajutorul modelului lui Langmuir și al lui Freundlich datele referitoare la adsorbție au arătat că mai potrivit este modelul lui Langmuir, cu o capacitate de adsorbție de 34,48 mg/g pentru clorofenol și respectiv de 31,25 mg/g pentru fenol [174].

Omer și colectivul de cercetare [153] au studiat adsorbția fenolului și a derivaților săi (o-crezol, p-crezol, o-aminofenol, p-aminofenol, o-clorofenol, p-clorofenol, o-nitrofenol și p-nitrofenol) din soluție apoasă pe cărbune activ. Datele referitoare la echilibru au fost analizate folosind 4 tipuri de izoterme de adsorbție, și anume: Langmuir, Freundlich, Tempkin și Dubinin-Radushkevich. Rezultatele au arătat că modelele izotermelor de adsorbție s-au potrivit cu datele experimentale în următoarea ordine: Langmuir > Tempkin > Freundlich > Dubinin-Radushkevich. De asemenea, autorii au raportat că adsorbția fenolilor orto- și para-substituiți a crescut în următoarea ordine: fenol < crezol < aminofenol < clorofenol < nitrofenol, ceea ce se corelează bine cu creșterea hidrofobității, cu scăderea solubilității în apă și a valorii pKa.

#### 1.4.4.2 Adsorbția compușilor fenolici pe materiale de proveniență naturală

Aceste materiale, datorită disponibilității și abundenței lor, au fost analizate pentru a vedea dacă pot juca un rol important în adsorbție. S-a constatat că unele dintre aceste materiale au funcționat eficient singure și că altele ar putea avea nevoie de activare pentru a funcționa eficient ca adsorbanți.

Juang și colaboratorii [175] au analizat adsorbția fenolului, m-nitrofenolului și o-crezolului din soluții apoase pe argilă modificată cu surfactant. Autorii au observat scăderea capacității de adsorbție în următoarea ordine: fenol > o-crezol > m-nitrofenol și că datele au fost descrise mai bine cu izoterma lui Langmuir. Datele cinetice s-au confirmă modelul de

pseudo-ordin doi, ceea ce a indicat că procesul de chemosorbție este etapa cinetică determinată [175].

Bioadsorbția fenolului și a o-clorofenolului din soluții apoase pe sfere amestecate de alginat de chitosan (obținut din chitină, un polimer natural provenit din crusta sau carapacea crustaceelor, de exemplu: creveți, crabi etc.) și calciu a fost studiată de Nadavala și colaboratorii [176]. Autorii au raportat că adsorbția este fezabilă la un pH neutru (pH=7,0) după care adsorbția scade. Datele au fost supuse prelucrării folosind trei modele de izoterme, și anume: Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich. Datele s-au fitat în următoarea ordine: Langmuir > Dubinin-Radushkevich > Freundlich. Datele cinetice au indicat o cinetica de pseudo-ordin doi pentru fenol, în timp ce datele referitoare la o-clorofenol au urmat modelul de difuzie intraparticulă (modelul Weber-Morris). De asemenea, s-a observat că adsorbantul a arătat o mai mare capacitate de adsorbție pentru fenol decât pentru o-clorofenol.

Într-un alt studiu s-a folosit cenușă de cărbune sud-african pentru a elimina fenolul, 2-nitrofenolul și 4-nitrofenolul din apele uzate [177]. S-a observat că procesul de adsorbție respectă cinetica de ordinul unu, 4-nitrofenolul având cea mai mare rată de adsorbție, urmat de fenol și de 2-nitrofenol. De asemenea, datele experimentale s-au potrivit mai bine cu modelul Freundlich, cu o capacitate de adsorbție maximă de  $6,51 \cdot 10^{-2}$  mg/g pentru 4-nitrofenol, de  $6,00 \cdot 10^{-2}$  mg/g pentru 2-nitrofenol și de  $6,31 \cdot 10^{-2}$  mg/g pentru fenol. În concluzie s-a stabilit faptul că studiile privind desorbția sugerau că desorbția 4-nitrofenolului a fost cea mai dificilă dintre cei trei adsorbați. Eficiența de desorbție constatată a fost de 17,9% pentru fenol, de 18,8% pentru 2-nitrofenol și de 10,2% pentru 4-nitrofenol.

Cardenas și colaboratorii [164] au studiat adsorbția fenolului și a diclorofenolilor (2,5-diclorofenol și 3,4-diclorofenol) din soluții apoase pe o structură de argilă poroasă. Ei au observat că datele referitoare la echilibru au fost descrise mai corect cu ajutorul izotermei lui Freundlich pentru diclorofenol, în timp ce modelul Langmuir a descris mai bine datele pentru fenol. Capacitatea de adsorbție maximă a fost de 48,7, 45,5 și 14,5 mg/g pentru 3,4-diclorofenol, 2,5-diclorofenol și respectiv fenol. Ei au raportat că rezultatele au arătat că adsorbantul avea atât caracteristici hidrofobe cât și caracteristici hidrofile datorită prezenței grupărilor de tip silanol și siloxan formate în timpul amplasării și pregătirii adsorbantului [164]. Într-un alt studiu [165] s-a urmărit adsorbția fenolului din soluție apoasă pe puveri nano de hidroxiapatită preparate prin metoda precipitării chimice. Un fapt interesant observat a fost că procesul de adsorbție a fost rapid, atingându-se echilibrul în 2 ore de timp de contact. Capacitatea de adsorbție maximă a fenolului obținută a fost 10,33 mg/g pentru concentrații inițiale de fenol de 400 mg/L, la un pH de 6,4 și temperatură de 60°C. Cinetica de adsorbție și studiile termodinamice au arătat că modelul de pseudo-ordin doi și izoterma lui Freundlich au fost cele mai bune alegeri pentru a descrie comportamentul de adsorbție. Parametrii termodinamici au sugerat că adsorbția fenolului a fost o fizisorbție, de tip spontan și endoterm.

Adsorbția p-nitrofenolului din soluție apoasă pe cenușă a fost studiată de Alinnor și Nwachukwu [178]. Aceștia au observat că procesul a atins echilibrul în 2 ore și că pH-ul optim a fost 9, fapt atribuit creșterii suprafeței încărcate negativ a adsorbantului. De asemenea, autorii au observat faptul că o creștere a temperaturii duce la scăderea capacității de adsorbție față de p-nitrofenol, sugerând faptul că adsorbția este favorabilă la temperaturi mai scăzute [178].

Alzaydien și Manasreh [179] au studiat adsorbția fenolului pe fosforit activat. Cercetătorii au raportat că pH-ul optim a fost 8,0 și că temperatura optimă a fost de 20°C. Datele experimentale au fost descrise cel mai corect de Langmuir, cu o capacitate de adsorbție de 38,34 mg/g. Studiul cinetic a arătat că adsorbția a avut loc după o cinetică de pseudo-ordin doi. De asemenea, s-a observat că creșterea temperaturii a condus la scăderea adsorbției, demonstrând că procesul este exoterm.

Varank și colaboratorii [180] au analizat îndepărtarea 4-nitrofenolului din soluție apoasă folosind doi adsorbanti naturali (bentonită și zeolit). Autorii au observat condițiile optime pentru adsorbția 4-nitrofenolului de către cei doi adsorbanti: pH 7,0, o doză de adsorbant de 5g/L pentru zeolit și de 20g/L pentru bentonită. De asemenea, ei au observat că o creștere a temperaturii determină o scădere a capacității de adsorbție, concluzionând că adsorbția este exotermă. Datele au fost analizate prin prisma unor modele de izoterme cu doi parametri și cu trei parametri. Izotermele cu doi parametri folosite au fost: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich. Dintre cele patru, Langmuir și Freundlich au fost respectate cel mai precis de datele experimentale. De asemenea, dintre izotermele cu trei parametri, Toth și Khan au descris cel mai bine adsorbția pe zeolit, în timp ce adsorbția pe bentonită nu a fost descrisă corect de nici unul dintre cele cinci modele cu triparametrice. S-a constatat că cinetica de adsorbție este de pseudo-ordin doi. Valoarea negativă a lui  $\Delta G$  indică natura spontană a procesului de adsorbție, iar valoarea pozitivă a  $\Delta S$  indică creșterea gradului de dezordine la interfața solid-soluție în timpul adsorbției. Ei au mai observat și că bentonita a fost mai potrivită pentru adsorbția 4-nitrofenolului, dar că a fost necesară o cantitate mai mare de adsorbant [180].

De asemenea, Subramanyam și Ashutosh [166] au analizat modelele de izoterme de adsorbție a fenolului pe soluri naturale. Ei au folosit două soluri aflate în natură, sol Kalathur și sol Adhanur. Datele experimentale au fost analizate folosind paisprezece modele de izoterme, de la modele cu un singur parametru până la modele cu mai mulți parametri (până la 5 parametri) ai sistemului. Aceștia au observat că modelul izotermei Temkin, modelul izotermei Langmuir-Freundlich și modelul Fritz-Schlunder precum și modelul Baudu au fost modelele care au descris cel mai bine procesul de adsorbție.

Un colectiv de cercetători [141] au realizat studiul comparativ al adsorbției fenolului și al o-clorofenolului pe zeolit-Y comercial, zeolit pe bază de cenușă (FAZ-Y) și zeolit pe bază de cenușă modificat la suprafață (SMZ-Y). Autorii au observat că adsorbția fenolului pe SMZ-Y a fost de 4,05 ori mai mare decât pe FAZ-Y și de 3,24 mai mare pe zeolit-Y comercial. Adsorbția o-clorofenolului a fost mai mare decât a fenolului, lucru care se poate datora hidrofobiei determinate de moleculele de surfactant pe suprafața zeolitului pe bază de cenușă, ducând prin urmare la divizare organică. De asemenea, în timpul studierii efectului pH-ului, autorii au constatat că vitezele de adsorbție ale fenolului și ale o-clorofenolului au fost maxime la un pH neutru.

Moreno-Castilla și colaboratorii [123] au studiat adsorbția fenolilor pe cărbune activ folosind cărbune bituminos. Ei au constatat că posibilitățile de adsorbție depind de suprafața specifică și de porozitatea cărbunelui, de solubilitatea compusului fenolic și de hidrofobicitatea substituenților. De asemenea, ei au observat că adsorbția depinde de pH-ul soluției.

În 2006, Delval și colaboratorii au folosit un cărbune activ pregătit din produs auxiliar agroalimentar pentru a elimina derivați fenolici din soluții apoase: p-nitrofenol, p-clorofenol

și pentaclorofenol. S-a descoperit că datele experimentale privind adsorbția au respectat mai îndeaproape modelul izotermei Freundlich [181].

A fost studiată și adsorbția fenolului din soluții apoase folosind cenușă vegetală. Colectivul de cercetare a descoperit că datele referitoare la echilibru au fost descrise foarte bine de modelul izotermei Langmuir, cu o capacitate de adsorbție de 30-49 mg/L și că datele cinetice au respectat mai îndeaproape cinetica de pseudo-ordinul doi [182].

Studiul îndepărtării derivaților fenolici din apă uzată provenită de la presele de măslină, folosind bioadsorbant cu preț redus (coajă de banană) a fost efectuat de Mandi și colab. Autorii au raportat că coaja de banană a prezentat o capacitate mare de adsorbție de 688,9 mg/g și că datele termodinamice au respectat cel mai bine modelul izotermei Freundlich. De asemenea, s-a observat că procesul de adsorbție a fost foarte rapid, având timpul de echilibru optim de 3 ore și că creșterea pH-ului conduce la creșterea capacității de adsorbție.

A fost analizată adsorbția fenolului din medii apoase pe un cărbune activ bazat pe un deșeu agricol (*Hemidesmus indicus*). Prin compararea acestui cărbune activ bazat pe deșeu agricol cu cărbunele activ comercial s-a observat că în cazul HIC capacitatea de adsorbție (370,37 mg/g) a fost mai mare decât în cazul cărbunelui activ (294,11 mg/g) și că ambele seturi de date termodinamice au fost descrise mai precis de modelul izotermei Freundlich. De asemenea, timpul de echilibru pentru HIC a fost de 5 ore, în timp ce pentru cărbune activ a fost de 6 ore. Ei au concluzionat că „efectul stratului limită” și „coeficientul de difuzie prin pori pentru” HIC s-a demonstrat a fi aproape dublu și respectiv de 1,5 ori mai mare decât la adsorbția pe cărbune activ [183].

Un studiu realizat în 2010 a urmărit adsorbția fenolului pe cărbune activ din coajă de nucă pecan și coajă de nucă Castle. Conform acestuia, capacitatea de adsorbție maximă a cărbunelui activ din coajă de nucă pecan (PN) a fost mai mare (158,7 mg/g). De asemenea, s-a constatat că datele termodinamice de echilibru au fost descrise foarte bine de izoterma lui Langmuir [184].

În 2010, Tagreed a analizat adsorbția fenolului din soluție apoasă folosind deșeuri agricole. Acestea au fost deșeuri de ceai (WT) și cărbune activ din deșeuri de ceai (WTGAC). S-a observat că timpul de echilibru pentru WT a fost de 0,75 ore și că cel pentru WT-GAC a fost de 10 minute. De asemenea s-a constatat că a existat o creștere a adsorbției atunci când pH-ul a crescut până la neutru, după care adsorbția a scăzut la pH alcalin. Datele termodinamice de echilibru au fost bine reprezentate de izoterma Freundlich [185].

Lawal și colaboratorii [186] au analizat îndepărtarea fenolului din soluție apoasă folosind adsorbanti din cărbune pregătiți prin piroliza sorgului și a paielor de mei în acid ortofosforic. Autorii au observat că datele termodinamice de adsorbție pentru cei doi adsorbanti sunt corect descrise de modelul izotermei Freundlich, iar capacitățile de adsorbție maxime pentru cărbunele activ obținut din mei și sorg au fost de 80,36 și, respectiv, 82,34 mg/g [186].

Îndepărtarea 4-cloro-2-metoxifenolului din soluții apoase prin adsorbție pe cărbune activ din coajă de palmier de ulei (OPSAC) activat cu carbonat de potasiu a permis observația că adsorbția a crescut pe măsură ce a crescut timpul de contact și și la pH acid. Datele termodinamice de echilibru au fost descrise folosind modelul izotermei lui Langmuir, obținându-se o capacitate de adsorbție maximă de 323,62 mg/g, iar datele cinetice au urmat modelul cineticii de pseudo-ordin doi. S-a ajuns la concluzia că judecând după parametrii termodinamici  $\Delta H$  și  $\Delta G$ , care sunt negativi, procesul este exoterm și adsorbția spontană [187].

De asemenea, a fost analizată adsorbția competitivă a compușilor fenolici din soluție apoasă folosind cărbune activ pe bază de nămol (SBAC) [188]. Au fost comparați cărbunii activi comerciali (PICA S23 și F22) cu SBAC și a fost folosit SBAC pentru a adsorbi fenoli substituiți: p-nitrofenol, p-clorofenol, acid p-hidroxibenzoic, fenol, singuri și/sau în amestec. S-a observat că modelul Freundlich explică adsorbția fenolilor, cu excepția p-clorofenolului pe SBAC, în timp ce modelul lui Langmuir a descris cu o precizie mai mare datele termodinamice de echilibru în cazul cărbunilor activi comerciali. În concluzie capacitatea cărbunilor activi studiați de a adsorbi fenoli dintr-un sistem complex a fost observată în următoarea ordine: p-nitrofenol > p-clorofenol > acid p-hidroxibenzoic > fenol [188].

Ekpete și colaboratorii au analizat utilizarea cărbunelui activ din deșeuri de tulpină de dovleac *Telfairia occidentalis* pentru adsorbția fenolului și a clorofenolului într-o microcoloană cu pat fix [189].

S-a analizat eliminarea fenolului din soluții apoase folosind zeoliți ca adsorbanți. Autorii au lucrat cu concentrații de fenol ce au variat între 0,1 și 1,6 g/L și și au comparat rezultatele cu cele obținute la utilizarea cărbunilor activi. Raportul mare Si/Al al zeoliților s-a dovedit a fi avantajos deoarece conferă un nivel mai mare de hidrofobicitate, deziderat dorit pentru un adsorbant. Astfel, s-a folosit cu succes zeolitul pur silicios BEA (Si/Al=∞). Capacitatea de adsorbție a fost ușor mai mare la o concentrație scăzută de fenol (≤1,6 g/L) decât cea a cărbunelui activ (suprafața specifică de cca. 1150 m<sup>2</sup>/g). Mai mult chiar, zeolitul silicios BEA a părut a fi un adsorbant eficient, capabil de a fi ușor regenerat păstrând totodată proprietățile inițiale intacte. [166]

Într-un alt studiu [167] s-a realizat adsorbția fenolului în fază lichidă din soluție apoasă folosind câteva tipuri diferite de adsorbanti cum ar fi cărbunii activi, alumina activată, Filtrasorb-400, silicagel și zeoliți precum HiSiv 1000, HiSiv 3000, etc. Rezultatele experimentelor cinetice au arătat că HiSiv 1000 are cea mai mare capacitate de adsorbție dintre adsorbantii studiați, drept pentru care au fost efectuate studii mai detaliate cu acest adsorbant. A fost evaluată influența dimensiunii, temperaturii și regenerării termice a particulelor la adsorbția fenolului de către HiSiv 1000. Experimentele legate de dimensiunea particulei au confirmat faptul că la creșterea dimensiunii particulelor, capacitatea de adsorbție a scăzut considerabil. Studiile legate de influența temperaturii au confirmat natura exotermă a adsorbției. Deși capacitățile de adsorbție ale cărbunelui activ și Filtrasorb-400 au fost de câteva ori mai mari decât cele ale HiSiv 1000, având în vedere că posibilitatea de reutilizare a HiSiv 1000 joacă un rol crucial în considerarea lui ca adsorbant eficient comparativ cu alți adsorbanti, studiile au arătat că după regenerarea termică a HiSiv 1000 la 360°C, capacitatea de adsorbție nu s-a schimbat nici măcar după 14 cicluri de regenerare [167].

A fost analizată adsorbția fenolului pe pulpă de sfeclă carbonizată pregătită în atmosferă de azot. Autorii studiului au realizat studiile privind influența diferiților parametri și au constatat că capacitatea de adsorbție maximă a fenolului obținută a fost de 89,5 mg/g la temperatura de 60°C la un pH=6,0. Izoterma lui Freundlich și modele cinetice de pseudo-ordin doi s-au corelat foarte bine cu datele experimentale. Au fost determinați parametrii termodinamici: constanta de echilibru, energia liberă Gibbs, entalpia și entropia procesului. Rezultatul a arătat că adsorbția fenolului pe adsorbantul studiat este endotermă și proces termodinamic spontană [168].



### 1.4.4.3. Adsorbția derivaților fenolici pe adsorbânți polimeri sintetici

Studiul adsorbției fenolilor pe un adsorbant polimeric (SP206), o matrice de polistiren reticulat cu divinil benzen a indicat că datele referitoare la adsorbția fenolilor (fenol, p-clorofenol, p-nitrofenol) au descrise de modelul izotermei Langmuir, cu o capacitate de adsorbție de 0,0626, 0,736 și 0,815 mg/g pentru fenol, p-clorofenol și, respectiv, p-nitrofenol. Autorii au raportat că fenolii reținuți pe SP206 au fost desorbiți rapid (în câteva minute) cu soluție de hidroxid de sodiu 0,05N [154].

Un alt studiu [100] a analizat adsorbția fenolului și a 2,3,4-triclorofenolului pe un suport pregătit din polietilentereftalat. Proprietățile de adsorbție ale fenolilor au depins de pH-ul soluției.

Li și colaboratorii au studiat adsorbția unor derivați fenolici (fenol, p-crezol, p-clorofenol și p-nitrofenol) din soluție apoasă, pe un adsorbant macromolecular hiper-reticulat, hidrofili, pe care l-au denumit NJ-8 comparativ cu adsorbantul polimer comercial Amberlite XAD-4. Autorii au concluzionat că adsorbția pe NJ-8 a fost de circa două ori mai eficientă decât pe Amberlite XAD-4, în intervalul de temperatură 283-323 K, fapt atribuit structurii microporoase și polarității parțiale a NJ-8. NJ-8 prezintă și modificări mai mari ale entalpiei de adsorbție izosterică pentru toți compușii fenolici la o concentrație de echilibru mai mică decât cea a Amberlite XAD-4. Ei au concluzionat că reacția este exotermă și ținând cont de mărimea entalpiei procesului rezultă că procesul de adsorbție este un proces fizic [190].

A fost studiat efectul funcționalizării prin aminarea unui adsorbant polimer în procesul de adsorbție a derivaților fenolici din soluție apoasă. S-a analizat adsorbția pe un adsorbant polimer hiper-reticulat (CHA-111) și pe derivatul său funcționalizat cu dimetilamină. Derivații fenolici utilizați au fost fenol, p-crezol, 2-naftol, p-nitrofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4-dinitrofenol. S-a observat că derivatul funcționalizat cu dimetilamină a prezentat capacități de adsorbție mai mari decât adsorbantul polimer obișnuit, datorită interacțiunilor de tipul legăturilor de hidrogen dintre grupările aminice și moleculele de adsorbat. Valoarea entalpiei de adsorbție a indicat că adsorbția fenolilor pe adsorbant polimer funcționalizat cu dimetilamină (MCH-111) este o adsorbție fizică îmbunătățită, datorită forțelor de interacțiune de tipul legăturilor de hidrogen [191].

Li și colaboratorii au studiat termodinamica adsorbției compușilor fenolici (fenol, p-crezol, p-clorofenol și p-nitrofenol) din soluție apoasă pe o matrice polimeră hiper-reticulată, hidrofili. Autorii au observat că valoarea negativă a entalpiei de adsorbție a indicat că procesul este exoterm și că este un proces de adsorbție fizică. De asemenea, ei au reținut faptul că valoarea negativă a entalpiei libere Gibbs indică faptul că procesul de adsorbție este un proces termodinamic spontan [192].

Îndepărtarea derivaților fenolici din soluții apoase folosind microsfele de  $\beta$ -ciclodextrină a fost studiată de Abay și colaboratorii [193]. Aceștia au analizat adsorbția fenolului, o-clorofenolului, p-cloro-fenolului, a o-nitrofenolului sau p-nitrofenolului pe microsfele de polimer  $\beta$ -ciclodextrină și pe derivatul său funcționalizat. Conform datelor experimentale, capacitatea de adsorbție a suportului inițial pentru derivații fenolici au fost de 28,2, 17,0, 14,3, 9,8 și 1,92 mg/g pentru o-clorofenol, p-nitrofenol, p-clorofenol, o-nitrofenol și respectiv fenol, în timp ce capacitățile de adsorbție pe microsfele de polimer funcționalizat au fost de 274, 365, 128, 182 și 87 mg/g pentru fenol, o-nitrofenol, p-nitrofenol, o-clorofenol și respectiv p-clorofenol. S-a observat că timpul necesar pentru instalarea stării de echilibru a fost rezonabil de scurt (10-60 minute).

Carmona și colaboratorii [194] au studiat adsorbția fenolului pe rășini schimbătoare de ioni și pe Amberlite IRA-420. S-a observat că procesul de adsorbție depinde de pH, capacitatea de adsorbție fiind mai mare la pH acid. Eliminarea fenolilor din apele uzate cu ajutorul peroxidazei din hrean încapsulată în alginat de calciu a fost studiată de Alemzadeh și colaboratorii. Aceștia au observat că adsorbția este puternic influențată de pH, de timpul de contact și de doza de adsorbant [195].

A fost analizată adsorbția fenolului în ciclohexan pe adsorbânți polimeri funcționali cu grupări amidice precum polimerul reticulat macroporos (N-metil-N-p-vinilbenzilacetamidă) (PMVBA), polimerul (N-metil-N-p-vinilbenzilcaprolactamă) (PMVBC) și polimerul (N-metil-N-p-vinilbenziluree) (PMVBU). Rezultatele au relevat creșterea capacității de adsorbție ale fenolului pe adsorbânții macromoleculari în ordinea secvențială: PMVBU > PMVBA > PMVBC. Adsorbția fenolului pe cei trei adsorbânți a fost descrisă cu ajutorul izotermei Freundlich. Au fost calculate entalpia de adsorbție, energia liberă Gibbs de adsorbție și entropia de adsorbție. S-a constatat că entalpia de adsorbție a fenolului pe PMVBU a fost aproape dublă decât cea pe PMVBA și PMVBC. Analiza mecanismului de adsorbție a sugerat că legăturile de hidrogen au fost forța motrice primară pentru fenolul adsorbit, iar în cazul PMVBU cu fenol au fost implicate legături multiple de hidrogen [169].

Chen și colaboratorii [196] au studiat adsorbția fenolului și 4-nitrofenolului pe oxid de Mg amestecat cu Al derivat din hidroxid dublu de Mg și Al. Autorii au observat că este nevoie de 10-12 ore pentru ca adsorbția 4-nitrofenolului să ajungă la echilibru, în timp ce pentru adsorbția fenolului acest timp este de 20-25 ore. Din punct de vedere cinetic, adsorbția a respectat modelul de reacțiilor de pseudo-ordin unu, Lagergren pentru 4-nitrofenol, în timp ce în cazul fenolului a fost respectat modelul reacțiilor de pseudo-ordin doi. De asemenea, s-a observat că pentru 4-nitrofenol capacitatea de adsorbție poate fi chiar și de 367,8mg/g, în timp ce pentru fenol ea este de 25,5mg/g, la temperatura camerei. Modelul izotermei Langmuir descrie mai corect comportarea în cazul adsorbției 4-nitrofenolului, în timp ce modelul izotermei Freundlich descrie mai precis adsorbția fenolului. În plus, creșterea temperaturii a redus timpul necesar instalării stării de echilibru [196].

Faghihian și Pourbasirat [197] au studiat adsorbția fenolului pe beta zeolitul modificat cu N-cetilpidiniu. În studiu, ei au comparat capacitatea de adsorbție a beta zeolitului modificat cu beta zeolitul sursă. Autorii au constatat că creșterea alcalinității mediului conduce la creșterea capacității de adsorbție în cazul beta zeolitului modificat, în timp ce capacitatea de adsorbție pe beta zeolitul sursă, scade. Datele cinetice au arătat că adsorbția fenolului pe beta zeolitul modificat a respectat modelul cinetic de pseudo-ordin doi și că datele referitoare la echilibru au fost descrise mai precis de modelul izotermei Langmuir. De asemenea, entalpia liberă Gibbs cu valoare negativă, indică faptul că procesul de adsorbție este termodinamic spontan. Procesul de adsorbție s-a dovedit endoterm [197].

Adsorbția o-nitrofenolului pe perle de alginat de calciu încărcat cu nanoparticule de oxid de fier a fost studiată de Soni și colaboratorii [198]. S-a observat că pH-ul optim pentru adsorbție a fost 2. De asemenea, timpul de echilibru a fost de 4 ore, gradul de recuperare de 96%. Datele referitoare la echilibru pot fi descrise cel mai bine prin modelul izotermei Freundlich [198].

## 1.5 Izoterme de adsorbție [78]

### 1.5.1 Izoterme cu doi parametri

#### Izoterma Elovich

Izoterma stabilită de Elovich consideră formarea stratului polimolecular de adsorbție și se exprima prin ecuația [200]:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (1)$$

Unde:  $K_E$  este constanta Elovich,  
 $q_m$  este coeficientul maxim de adsorbție.

Cele două constante se pot determina din ecuația (1) liniarizată:

$$\ln\frac{q_e}{C_e} = \ln(K_E q_m) - \frac{1}{q_m} q_e \quad (2)$$

#### Izoterma Temkin

Izoterma Temkin ține seama de efectul unor interacțiuni între adsorbant și adsorbat, care determină scăderea liniară a entalpiei de adsorbție cu creșterea gradului de acoperire al suprafeței adsorbantului și se exprimă prin ecuația [209, 215]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_o C_e) \quad (3)$$

Unde:  $R$  este constanta generală a gazelor,  
 $T$  temperatura absolută,  
 $K_o$  este constanta Temkin,  
 $b$  este o constantă care se referă la entalpia de adsorbție.

Ecuația se poate liniariza în forma:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_o + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (4)$$

#### Izoterma Fowler-Guggenheim

Izoterma Fowler-Guggenheim ține seama de interacțiunile dintre moleculele adsorbite și se exprimă prin ecuația [200, 215]:

$$K_{FG} C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right) \quad (5)$$

unde  $R$  este constanta generală a gazelor,  
 $T$  este temperatura absolută,  
 $K_{FG}$  este constanta Fowler-Guggenheim,  
 $\theta$  este gradul de ocupare al suprafeței adsorbantului,  
 $W$  este energia de interacțiune dintre moleculele adsorbite.

În cazul izotermei Fowler-Guggenheim, entalpia de adsorbție variază liniar funcție de gradul de acoperire al suprafeței adsorbantului.

Dacă între moleculele adsorbite se manifestă interacțiuni de atracție ( $W > 0$ ), căldura de adsorbție crește la creșterea gradului de ocupare a suprafeței ca urmare a creșterii interacțiunilor dintre moleculele adsorbite.



Dacă între moleculele adsorbite se manifestă interacțiuni de repulsie ( $W < 0$ ), căldura de adsorbție scade la creșterea gradului de ocupare a suprafeței.

În cazul în care nu au loc interacțiuni între moleculele adsorbite ( $W = 0$ ), izoterma Fowler-Guggenheim se reduce la izoterma Langmuir.

Ecuția izotermei Fowler-Guggenheim permite calculul constantelor  $W$  și  $K_{FG}$  prin liniarizare în forma:

$$\ln\left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta}\right] = -\ln K_{FG} + \frac{2W\theta}{RT} \quad (6)$$

### Izoterma Kiselev

Izoterma Kiselev ține seama de posibilitatea formării unor complecși între moleculele adsorbite și prezintă următoarea expresie [200, 201]:

$$k_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+k_n\theta)} \quad (7)$$

Unde:  $k_1$  este constanta Kiselev,

$k_n$  este constanta formării complexului între moleculele adsorbite

$\theta$  este gradul de ocupare al suprafeței adsorbantului.

Ecuția (1.21) permite calculul constantelor  $k_1$  și  $k_n$  prin liniarizare în forma:

$$\frac{1}{C_e(1-\theta)} = k_1 k_n + k_1 \frac{1}{\theta} \quad (8)$$

### Izoterma Hill-de Boer

Izoterma Hill-de Boer ține seama de existența adsorbției mobile și a interacțiunilor între moleculele adsorbite și se prezintă în forma [200, 202]:

$$K_1 C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2\theta}{RT}\right) \quad (9)$$

Unde:  $R$  e constanta generală a gazelor,

$T$  temperatura absolută,

$K_1$  este constanta Hill-de Boer,

$\theta$  este gradul de ocupare al suprafeței adsorbantului,

$K_2$  este energia de interacțiune dintre moleculele adsorbite.

Valori pozitive ale constantei  $K_2$  semnifică atracție între moleculele adsorbite. În acest caz, afinitatea aparentă între moleculele adsorbite crește la creșterea gradului de ocupare a suprafeței adsorbantului.

Valori negative ale constantei  $K_2$  semnifică repulsii între moleculele adsorbite. În acest caz, afinitatea aparentă între moleculele adsorbite scade la creșterea gradului de ocupare a suprafeței adsorbantului.

Ecuția (9) se liniarizează în forma:

$$\ln\left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta}\right] - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2\theta}{RT} \quad (10)$$

### 1.5.2 Izoterme cu trei parametri

Izotermele cu doi parametri prezintă în general aplicații practice limitate, motiv pentru care s-au elaborat izoterme cu mai mulți parametri. Dintre izotermele cu trei parametri se amintesc:

#### Izoterma Sips

Izoterma propusă de Sips este de forma [215]:

$$q_e = \frac{q_{mS} K_S C_e^{mS}}{1 + K_S C_e^{mS}} \quad (11)$$

Unde:  $q_{mS}$  este coeficientul maxim de adsorbție,  
 $K_S$  și  $m_S$  sunt constante Sips.

#### Izoterma Langmuir- Freundlich

Izoterma Langmuir- Freundlich se prezintă în forma [215]:

$$q_e = \frac{q_{mLF} (K_{LF} C_e)^{m_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{m_{LF}}} \quad (12)$$

Unde:  $q_{mLF}$  este coeficientul maxim de adsorbție,  
 $K_{LF}$  este o constantă considerând suprafața heterogenă a adsorbantului solid  
 $m_{LF}$  este un parametru de heterogenitate ce ia valori cuprinse între 0 și 1.

#### Izoterma Fritz-Schlunder

Izoterma Fritz-Schlunder prezintă următoarea formă [203]:

$$q_e = \frac{q_{mFS} K_{FS} C_e}{1 + q_{mFS} C_e^{m_{FS}}} \quad (13)$$

Unde:  $q_{mFS}$  este coeficientul maxim de adsorbție,  
 $K_{FS}$  este constanta Fritz- Schlunder  
 $m_{FS}$  este de asemenea o constantă.

#### Izoterma Radke-Prausnitz

Cele trei izoterme stabilite de Radke și Prausnitz se prezintă astfel [204]:

$$q_e = \frac{q_{mRPI} K_{RPI} C_e}{(1 + K_{RPI} C_e)^{m_{RPI}}} \quad (14)$$

$$q_e = \frac{q_{mRPII} K_{RPII} C_e}{(1 + K_{RPII} C_e)^{m_{RPII}}} \quad (15)$$

$$q_e = \frac{q_{mRPIII} K_{RPIII} C_e}{(1 + K_{RPIII} C_e)^{m_{RPIII}}} \quad (16)$$

unde:  $q_{mRPI}$ ,  $q_{mRPII}$  și  $q_{mRPIII}$  sunt coeficienții maximi de adsorbție,  
 $K_{RPI}$ ,  $K_{RPII}$ ,  $K_{RPIII}$ ,  $m_{RPI}$ ,  $m_{RPII}$ ,  $m_{RPIII}$  sunt constante.

### Izoterma Tóth

Izoterma Tóth a fost stabilită în scopul reducerii erorilor constatate între datele experimentale și cele prezise de izoterma Langmuir. Izoterma se poate aplica în cazul formării stratului de adsorbție polimolecular de adsorbție și are o utilizare, în general, limitată. Forma izotermei Tóth este [215]:

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(1/K_T + C_e^{mT}\right)^{1/mT}} \quad (17)$$

Unde:  $q_{mT}$  este coeficientul maxim de adsorbție,  
 $K_T$  și  $m_T$  sunt constante.

### Izoterma Jossens

Izoterma Jossens se bazează pe distribuția energiei interacțiunilor dintre adsorbant și adsorbit pe centrele active ale adsorbantului și se prezintă în forma [205]:

$$C_e \frac{q_e}{H} \exp(Fq_e^p) \quad (18)$$

Unde:  $H, F$  și  $p$  sunt parametri ai izotermei Josses, dependenți doar de temperatură.

## 1.5.3 Izoterme cu patru parametri

### Izoterma Weber–van Vliet

Izoterma propusă de Weber–van Vliet este o relație empirică care conține patru parametri pentru descrierea echilibrului de adsorbție și se prezintă sub forma ecuației (19):

$$C_e = P_1 q_e \left( P_2 q_e^{P_3} + P_4 \right) \quad (19)$$

unde  $P_1, P_2, P_3$  și  $P_4$  sunt parametri ai izotermei Weber–van Vliet [206].

### Izoterma Fritz–Schlunder

O altă izotermă de tipul Langmuir–Freundlich, cu patru parametri a fost stabilită empiric de Fritz și Schlunder și se prezintă sub forma ecuației [207]:

$$q_e = \frac{AC_e^\alpha}{1+BC_e^\beta} \quad (20)$$

Cu  $\alpha$  și  $\beta \leq 1$

Unde:  $A$  și  $B$  sunt parametrii Fritz–Schlunder,  
 $\alpha$  și  $\beta$  sunt exponenții izotermei Fritz–Schlunder.

Pentru concentrații ridicate ale soluției, izoterma se reduce la ecuația izotermei Freundlich:

$$q_e = \frac{A}{B} C_e^{\alpha-\beta} \quad (21)$$

Unde:  $A/B$  și  $(\alpha - \beta)$  corespund parametrilor  $K_F$  și  $n$  din izoterma Freundlich.

Pentru  $\alpha=\beta=1$ , izoterma Fritz-Schlunder (ecuația 1.38) se reduce la forma izotermei Langmuir:

$$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_e} \quad (22)$$

unde  $A=q_m K_L$  iar  $B=K_L$

### Izoterma Baudu

Calculând coeficienții  $q_m$  și  $K_L$  din izoterma Langmuir, Baudu a remarcat că aceștia nu sunt constanți pe un larg domeniu de concentrație. Variația coeficienților se poate prezenta astfel [203]:

$$K_L = K_{L_0} C_e^x \quad (23)$$

$$q_m = q_{m_0} C_e^y \quad (24)$$

Prin logaritmare cele doua ecuatii devin :

$$\ln K_L = \ln K_{L_0} + x \ln C_e \quad (25)$$

$$\ln q_m = \ln q_{m_0} + y \ln C_e \quad (26)$$

Baudu a transformat izoterma Langmuir intr-o ecuație de tipul:

$$q_e = \frac{q_{m_0} K_{L_0} C_e^{(1+x+y)}}{1 + K_{L_0} C_e^{(1+x)}} \quad (27)$$

cu  $(1+x+y)$  și  $(1+x) < 1$

Unde:  $q_{m_0}$  este capacitatea maximă de adsorbție Baudu,  
 $K_{L_0}$  este o constantă  
 $x$  și  $y$  sunt parametri Baudu.

### 1.5.4. Izoterme cu cinci parametri

#### Izoterma Fritz-Schlunder

Fritz și Schlunder au propus o izotermă empirică cu cinci parametri valabilă pentru un larg domeniu de valori [207]:

$$q_e = \frac{q_{mFS5} K_1 C_e^{m_1}}{1 + K_2 C_e^{m_2}} \quad (28)$$

cu  $m_1$  și  $m_2 \leq 1$

unde:  $q_{mFS5}$  este capacitatea maximă de adsorbție Fritz-Schlunder  
 $K_1$ ,  $K_2$ ,  $m_1$  și  $m_2$  sunt parametri Fritz-Schlunder

## CERCETĂRI ORIGINALE

## LISTA ABREVIERI

Denumire	Abreviere
Fenol	F
p-nitrofenol	p-NF
2,3-dimetilfenol	2,3-DMF
2,6-dimetilfenol	2,6-DMF
2,4,6-trimetilfenol	TMF
THF	Tetrahidrofuran
Copolimer Stiren-6,7%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări aminofosfonat (Schema 1)	P-AFO-prescurtare amina
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$	n-BuAm
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH}_2$	i-PrAm
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$	n-PrAm
$\text{o-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$	o-Cl-An
Copolimer Stiren-6,7%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări amino-acid fosfonic	P-AF-iPrAm
Copolimer sursă de tip "gel" Stiren-1%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări aminometil	PG-NH <sub>2</sub>
Copolimer sursă macroporos Stiren-15%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări aminometil	PM-NH <sub>2</sub>
Copolimer de tip "gel" Stiren-1%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări fenil-acid fosfonic	PG-Ph-AFO
Copolimer de tip "gel" Stiren-1%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări etil-acid fosfonic	PG-Et-AFO
Copolimer de tip "gel" Stiren-1%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări fenil-acid fenilfosfinic	PG-Ph-AFI
Copolimer de tip "gel" Stiren-1%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări etil-acid fenilfosfinic	PG-Et-AFI
Copolimer macroporos Stiren-15%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări fenil-acid fosfonic	PM-Ph-AFO
Copolimer macroporos Stiren-15%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări etil-acid fosfonic	PM-Et-AFO
Copolimer Stiren-6,7%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări olefinice prin "spacer-arm" eteric. Olefina în poziția para- a nucleului aromatic	P-SA-OL-p
Copolimer Stiren-6,7%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări olefinice prin "spacer-arm" eteric. Olefina în poziția orto- a nucleului aromatic	P-SA-OL-o
Copolimer Stiren-6,7%Divinilbenzen funcționalizat cu grupări olefinice pe nucleul aromatic, în poziția para-	P-OL-p

## 2. ADSORBȚIA DERIVAȚILOR FENOLICI PE ADSORBANȚI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPĂRI AMINOFOSFONAT

Un prim obiectiv al cercetărilor originale efectuate îl reprezintă evaluarea performanțelor unor copolimeri de tip stiren-6,7%-divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip aminofosfonat utilizați ca adsorbantți pentru îndepărtarea fenolului și derivaților fenolici din soluții apoase.

### 2.1. MATERIALE ȘI METODE

#### 2.1.1. Prepararea soluției de fenol (F), 2,3-dimetilfenol (2,3-DMF), și 2,4,6-trimetil-fenol (TMF):

Se cântăresc cu precizie pe o sticlă de ceas 0,003 mmoli de derivat fenolic, care se introduc într-un balon cotate de 1000 mL. Se aduce la semn cu apă distilată și se agită energic pentru obținerea unei soluții omogene.

#### 2.1.2. Determinarea $\lambda_{\max}$ pentru fenol, 2,3-DMF și TMF:

$\lambda_{\max}$  este lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție al speciei chimice analizate. Determinările experimentale au fost realizate utilizând un spectrofotometru Shimadzu UVmini 1240, în domeniul spectral UV, la lungimi de undă cuprinse între 220 și 380 nm. Pentru măsurători au fost utilizate cuve de cuarț. După etalonarea spectrofotometrului față de apa distilată, a fost măsurată absorbanta soluțiilor de derivat fenolic, la lungimi de undă cuprinse între 220 și 380 nm. Din spectrul de absorbție a fost determinată valoarea  $\lambda_{\max}$ . Prin etalonare absorbanta funcție de concentrație a fost determinată valoarea coeficientului molar de absorbție,  $\epsilon_{\max}$  pentru derivații fenolici studiați.

#### 2.1.3. Determinarea capacității de adsorbție pentru fenol, 2,3-DMF și TMF pe suporturi polimere funcționalizate:

Se cântăresc cu precizie 0,200 g polimer care se introduc într-un pahar Erlenmeyer de 100 mL. Se măsoară cu ajutorul spectrofotometrului, absorbanta inițială a soluției de derivat fenolic, de concentrație cunoscută, preparată anterior, la lungimea de undă  $\lambda_{\max}$ . Se procedează similar și în cazul celorlalți derivați fenolici.

Se măsoară 25 mL soluție care se introduc în paharul Erlenmeyer alături de suportul polimer. Probele se plasează într-o baie de apă cu termostatare și agitare, de tip Julabo SW22. Se pornește agitarea la 150 rpm și se iau probe din oră în oră timp de 8 ore pentru determinarea absorbantei soluției. Determinările s-au efectuat la 4 temperaturi diferite: 293 K, 298 K, 303 K și 308 K cu o precizie de +/- 0.2 K. După măsurarea absorbantei, probele se introduc înapoi în paharul Erlenmeyer. Absorbanta finală se citește după 24 de ore, timp apreciat ca necesar pentru stabilirea echilibrului termodinamic de adsorbție.

Concentrațiile soluțiilor se determină, din oră în oră, respectiv la final, folosind valorile coeficienților molar de absorbție,  $\epsilon_{\max}$ , pentru fiecare dintre derivații fenolici studiați.

Capacitatea de adsorbție a suporturilor polimere funcționalizate se calculează cu ajutorul relației [215, 240, 246]:



$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (29)$$

unde:  $q$  – capacitatea de adsorbție (mmol g<sup>-1</sup>)  
 $V$  – volumul de soluție luată în lucru  
 $C_0$  – concentrația inițială a derivatului fenolic în soluție (mmol L<sup>-1</sup>)  
 $C_e$  – concentrația la echilibru a derivatului fenolic din soluție (mmol L<sup>-1</sup>)  
 $W$  – masa de adsorbant (g)

#### 2.1.4. Izoterma de adsorbție Langmuir

Adsorbția reprezintă procesul de aglomerare a unui component la suprafața de separare a două faze.

Dacă o soluție ce conține doi componenți se găsește în contact cu un adsorbant solid, se constată că la suprafața de separație lichid-solid se aglomerează acel component care are tensiunea superficială mai mică.

Ținând seama de mecanismul adsorbției din soluție pe suprafețe, aceasta se poate clasifica în adsorbție moleculară și adsorbție ionică. Deoarece față de apă, tensiunea superficială mai mică o au substanțele organice, care prin dizolvare se găsesc de obicei în stare moleculară, adsorbția acestora pe suprafețe solide se face sub formă moleculară.

O ecuație generală care permite descrierea fenomenului de adsorbție pe un adsorbant solid este izoterma Langmuir dedusă din considerente cinetice [209, 211, 212]:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (30)$$

unde:  $\Gamma$  – coeficient de adsorbție, [mmol.g<sup>-1</sup>]  
 $\Gamma_{\max}$  – valoarea coeficientului de adsorbție când suprafața adsorbantului este saturată în strat monomolecular, [mmol.g<sup>-1</sup>]  
 $C_e$  – concentrația de echilibru din soluție a substanței adsorbite, [mmol.L<sup>-1</sup>]  
 $K$  – constanta termodinamică de echilibru a procesului de adsorbție-desorbție

Izoterma Langmuir este una dintre cele mai utilizate izoterme în studiul proceselor de adsorbție. Ea presupune:

1. Centrele active de pe suprafața adsorbantului sunt în număr constant, sunt identice între ele și uniform distribuite pe suprafață.
2. Fiecare centru activ poate adsorbi doar o singură moleculă, astfel încât stratul de adsorbție trebuie să fie strict monomolecular, iar adsorbția tinde spre o limită care corespunde ocupării tuturor centrelor active de pe suprafața adsorbantului.
3. Energiile de legătură ale speciilor adsorbite sunt identice în toate centrele de pe suprafață și independente de prezența sau absența altor entități (specii chimice) pe centrele vecine.

Langmuir pleacă de la ideea că la stabilirea echilibrului, viteza procesului de adsorbție este egală cu viteza procesului de desorbție.

Cea mai simplă situație există în cazul în care moleculele unui singure specii chimice ocupă centrele active de pe suprafața adsorbantului.

Echilibrul de adsorbție-desorbție a lichidului L pe suprafața adsorbantului solid S se poate reprezenta schematic astfel:



fiecare moleculă adsorbită ocupând un singur centru activ.

La stabilirea echilibrului termodinamic viteza de adsorbție este egală cu viteza de desorbție:

$$k_a \cdot c \cdot (1 - \theta) = k_d \cdot \theta$$

Coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular  $\Gamma_{\max}$ , și respectiv constanta termodinamică a echilibrului de adsorbție-desorbție,  $K$ , se obțin prin liniarizarea izotermei Langmuir sub forma [208, 209, 210, 211, 212, 243]

$$\frac{C_e}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} K} + \frac{C_e}{\Gamma_{\max}} \quad (32)$$

### 2.1.5. Calculul factorului de separare $R_L$

Folosind valorile constantelor de echilibru  $K$  determinate din ecuația izotermei Langmuir se calculează factorul de separare  $R_L$  cu ajutorul relației de mai jos:

$$R_L = \frac{1}{1 + K \cdot C_0} \quad (33)$$

unde:  $K$  – constanta de echilibru determinată cu ajutorul izotermei Langmuir

$C_0$  – concentrația inițială a soluției de adsorbat [ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]

Conform datelor din literatura [208, 210],

$R_L > 1$                       semnifică o adsorbție nefavorabilă,

$R_L = 1$                       semnifică o adsorbție liniară,

$1 > R_L > 0$ ,                semnifică o adsorbție favorabilă,

$R_L = 0$                       semnifică o adsorbție ireversibilă.

### 2.1.6. Studiul experimental al adsorbției utilizând izoterma Langmuir

Se cântăresc cu precizie de 4 ori câte 0,200 g polimer și se introduc în 4 pahare Erlenmeyer de 100 mL. Se prepară câte 4 soluții de fenol, 2,3-DMF și TMF având următoarele concentrații:  $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  și  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Se determină absorbanta inițială a soluțiilor care se introduc în cele 4 pahare. Volumul de soluție introdus în fiecare probă este de 25 mL. Determinările de absorbanta se realizează cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS de tipul Shimadzu UVmini 1240. Adsorbția se studiază sub agitare continuă într-o baie de apă cu termostatare și agitare, de tip Julabo SW22. După 24 de ore se citește absorbanta finală a fiecărei probe și se calculează concentrația la stabilirea echilibrului. Pentru a putea calcula parametrii termodinamici se lucrează la 4 temperaturi diferite: 293 K, 298 K, 303 K și 308 K (+/- 0.2 K).

### 2.1.7. Determinarea parametrilor termodinamici ai adsorbției

Pentru a caracteriza din punct de vedere termodinamic procesul de adsorbție se calculează parametrii termodinamici corespunzători procesului de adsorbție. Pentru aceasta se reprezintă grafic  $\ln K$  ca funcție de  $1/T$  la cele 4 temperaturi: 293 K, 298 K, 303 K și 308 K. Din

parametrii drepte se determină valoarea entalpiei și respectiv entropiei de adsorbție astfel [208, 209, 210]:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (34)$$

unde:  $K$  – constanta de echilibru determinată cu ajutorul izotermei Langmuir  
 $T$  – temperatura absolută [K]  
 $R$  – constanta generală a gazelor perfecte [8,314 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]  
 $\Delta H^*$  – entalpia procesului de adsorbție [Jmol<sup>-1</sup>]  
 $\Delta S^*$  – entropia procesului de adsorbție [Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]

Din panta drepte se calculează variația de entalpie asociată procesului de adsorbție iar din ordonata la origine, variația de entropie.

### 2.1.8. Izoterma de adsorbție Freundlich

În domeniul concentrațiilor medii, în locul izotermei Langmuir se poate folosi izoterma lui Freundlich [208, 209, 211, 213]:

$$\frac{x}{m} = a = \alpha \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (35)$$

unde:  $a$  – coeficient de adsorbție [mmol·g<sup>-1</sup>]  
 $C_e$  – concentrația de echilibru a soluției [mmol·L<sup>-1</sup>]  
 $x$  – cantitatea de substanță adsorbită [mmol]  
 $m$  – masa de adsorbant [g]  
 $\frac{1}{n}$  și  $\alpha$  – constante caracteristice fiecărui sistem, dependente de temperatură;

$\frac{1}{n}$  depinde de natura forțelor de adsorbție, iar  $\alpha$  este o măsură a capacității de adsorbție a adsorbantului. Capacitatea de adsorbție crește cu creșterea diferenței de polaritate dintre adsorbant și solventul în care se găsește adsorbantul.

Deși ecuația lui Freundlich nu este valabilă decât în domeniul concentrațiilor medii și la temperaturi obișnuite, în practică aceasta este preferată deoarece este mai ușor de aplicat.

Tot din considerente practice coeficientul de adsorbție din ecuația lui Freundlich se exprimă frecvent și în kg substanță adsorbită/kg adsorbant și nu prin cantitatea de substanță adsorbită pe unitatea de suprafață de adsorbant, considerând suprafața constantă pe unitatea de masă a adsorbantului.

Scăderea coeficientului de adsorbție la creșterea temperaturii se datorează faptului că procesul de adsorbție este exoterm.

Pentru calculul parametrilor  $1/n$  și  $\alpha$  ai ecuației lui Freundlich, aceasta se liniarizează prin logaritmare [208, 209, 210, 211, 213]:

$$\ln a = \ln \alpha + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (36)$$

Din reprezentarea grafică  $\ln a$  în funcție de  $\ln C_e$  se calculează cele două constante.

### 2.1.9. Izoterma Redlich-Peterson

Izoterma Redlich-Peterson este o izotermă empirică care conține trei parametri. Aceasta combină atât elemente ale izotermei Langmuir cât și elemente ale izotermei Freundlich, iar mecanismul de adsorbție se consideră că este hibrid fără a lua în considerare un strat de adsorbție monomolecular.

Izoterma Redlich-Peterson prezintă următoarea formă [209, 211, 214, 215]:

$$a = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad (37)$$

unde:  $K_{RP}$  este constanta Redlich-Peterson,  
 $\alpha_R$  este de asemenea o constantă  
 $\beta$  este un exponent ce poate lua valori între 0 și 1.  
 $a$  este capacitatea de adsorbție la echilibru,  $a = q_e$  [mmol $g^{-1}$ ]

Pentru concentrații ridicate ale soluției, ecuația (37) se reduce la expresia izotermei Freundlich:

$$a = \frac{K_{RP}}{\alpha_R} \cdot C_e^{1-\beta} \quad (38)$$

unde:  $\frac{K_{RP}}{\alpha_R}$  și  $1-\beta$  corespund parametrilor  $a$  și  $1/n$  din ecuația izotermei Freundlich.

Pentru  $\beta=1$  ecuația (37) se reduce la expresia izotermei Langmuir.

$$a = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_R C_e} \quad (39)$$

unde:  $K_R = qK$  iar  $\alpha_R = K$

Pentru  $\beta=0$  ecuația (37) se reduce la ecuația lui Henry:

$$a = \frac{K_{RP}}{1 + \alpha_R} \cdot C_e \quad (40)$$

unde:  $\frac{K_{RP}}{1 + \alpha_R}$  reprezintă constanta lui Henry.

Pentru calculul parametrilor corespunzători procesului de adsorbție, izoterma Redlich-Peterson se poate folosi în forma liniarizată:

$$\ln\left(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1\right) = \beta \ln C_e + \ln \alpha \quad (41)$$

Se reprezintă grafic  $\ln\left(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1\right)$  ca funcție de  $\ln C_e$ .

### 2.1.10. Studiul cinetic al adsorbției derivaților fenolici pe copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați.

Pentru a studia din punct de vedere cinetic procesul de adsorbție al derivaților fenolici pe copolimerii funcționalizați, s-a urmărit spectrofotometric, cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS Shimadzu UVmini 1240, variația în timp a absorbanței soluției de derivat fenolic rezidual în timpul procesului de adsorbție, pornind de la o soluție de concentrație inițială cunoscută, de 3 mmoli/L, la patru temperaturi: 293 K, 298 K, 303 K și 308K. Adsorbția a fost studiată într-o baie de apă cu termostatare și agitare, de tip Julabo SW22 asigurând menținerea constantă a temperaturii cu o abatere maximă de +/-0,2 K.

Pentru studiul cinetic al adsorbției se utilizează ecuațiile cinetice corespunzătoare proceselor de pseudo-ordin 1 și pseudo-ordin 2, cunoscute din literatură [78, 209, 210]:

**Ecuația Lagergren pentru pseudo-ordin 1:**

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (42)$$

unde:  $t$  - timpul

$q$  - capacitatea de adsorbție la timpul  $t$  [mmol·g<sup>-1</sup>]

$q_e$  - capacitatea de adsorbție la stabilirea echilibrului [mmol·g<sup>-1</sup>]

$k_1$  - constanta de viteză a procesului de adsorbție [h<sup>-1</sup>]

**Ecuația Ho și McKay pentru pseudo-ordin 2 [78, 209, 210]:**

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (43)$$

unde:  $t$  - timpul

$q$  - capacitatea de adsorbție la timpul  $t$  [mmol·g<sup>-1</sup>]

$q_e$  - capacitatea de adsorbție la stabilirea echilibrului [mmol·g<sup>-1</sup>]

$k_2$  - constanta de viteză a procesului de adsorbție [h<sup>-1</sup> L mmol<sup>-1</sup>]

$q_e$  se calculează cu ajutorul relației de mai jos:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (44)$$

unde:  $q_e$  - capacitatea de adsorbție la stabilirea echilibrului (mmol·g<sup>-1</sup>)

$V$  - volumul de soluție luat în lucru (L)

$C_0$  - concentrația inițială a derivatului fenolic în soluție (mmol·L<sup>-1</sup>)

$C_e$  - concentrația la echilibru a derivatului fenolic din soluție (mmol·L<sup>-1</sup>)

$W$  - masa de adsorbant (g)

## 2.2. STUDII EXPERIMENTALE

### 2.2.1. Adsorbția derivaților fenolici pe copolimerul sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat

În vederea identificării capacității de adsorbție a copolimerului sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat, folosit ca matrice polimeră sursă supusă reacțiilor ulterioare de funcționalizare, a fost studiată comportarea ca adsorbant față de derivați fenolici (Fenol, 2,3-DMF și respectiv TMF) din soluții apoase. Rezultatele testelor experimentale sunt prezentate în Tabelele 2, 3, 4 și Figurile 4, 5, 6.

Tabel 2. Variația concentrației reziduale de fenol din soluție și a capacității de adsorbție la utilizarea ca adsorbant a copolimerului sursă de tip stiren-divinilbenzen clorometilat

Timp (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,853	0,018	2,813	0,023	2,769	0,029	2,741	0,032
2	2,732	0,034	2,704	0,037	2,678	0,040	2,661	0,042
3	2,688	0,039	2,669	0,041	2,651	0,044	2,645	0,044
4	2,649	0,044	2,637	0,045	2,629	0,046	2,627	0,047
5	2,615	0,048	2,605	0,049	2,612	0,049	2,615	0,048
6	2,588	0,052	2,592	0,051	2,602	0,050	2,607	0,049
7	2,570	0,054	2,580	0,053	2,593	0,051	2,600	0,050
8	2,555	0,056	2,571	0,054	2,585	0,052	2,596	0,051
24	(C <sub>e</sub> ) 2,541	(q <sub>e</sub> ) 0,057	(C <sub>e</sub> ) 2,560	(q <sub>e</sub> ) 0,055	(C <sub>e</sub> ) 2,578	(q <sub>e</sub> ) 0,053	(C <sub>e</sub> ) 2,591	(q <sub>e</sub> ) 0,051

C – Concentrația reziduală de fenol, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

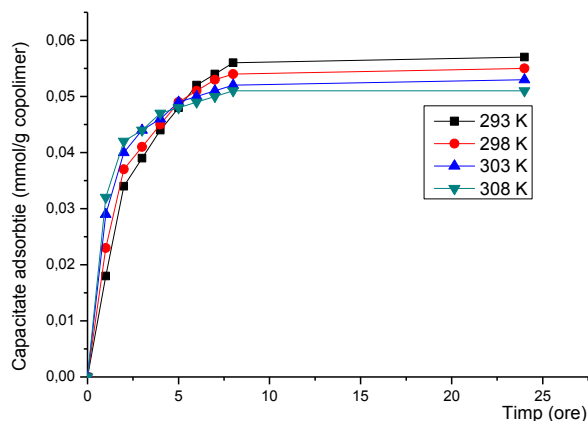


Figura 1. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru fenol, funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul sursă stiren-divinilbenzen clorometilat.

Tabel 3. Variația concentrației reziduale de 2,3-DMF din soluție și a capacității de adsorbție la utilizarea ca adsorbant a copolimerului sursă de tip stiren-divinilbenzen clorometilat

Timp (ore)	C	q	C	q	C	q	C	q
	293 K	293 K	298 K	298 K	303 K	303 K	308 K	308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,827	0,022	2,789	0,026	2,756	0,031	2,736	0,033
2	2,726	0,034	2,698	0,038	2,673	0,041	2,654	0,043
3	2,638	0,045	2,619	0,048	2,598	0,050	2,584	0,052
4	2,567	0,054	2,558	0,055	2,546	0,057	2,537	0,058
5	2,524	0,060	2,527	0,059	2,524	0,060	2,517	0,060
6	2,493	0,063	2,507	0,062	2,509	0,061	2,508	0,062
7	2,470	0,066	2,486	0,064	2,496	0,063	2,502	0,062
8	2,453	0,068	2,471	0,066	2,487	0,064	2,497	0,063
24	(C <sub>e</sub> ) 2,438	(q <sub>e</sub> ) 0,070	(C <sub>e</sub> ) 2,458	(q <sub>e</sub> ) 0,068	(C <sub>e</sub> ) 2,477	(q <sub>e</sub> ) 0,065	(C <sub>e</sub> ) 2,492	(q <sub>e</sub> ) 0,064

C – Concentrația reziduală de 2,3-DMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

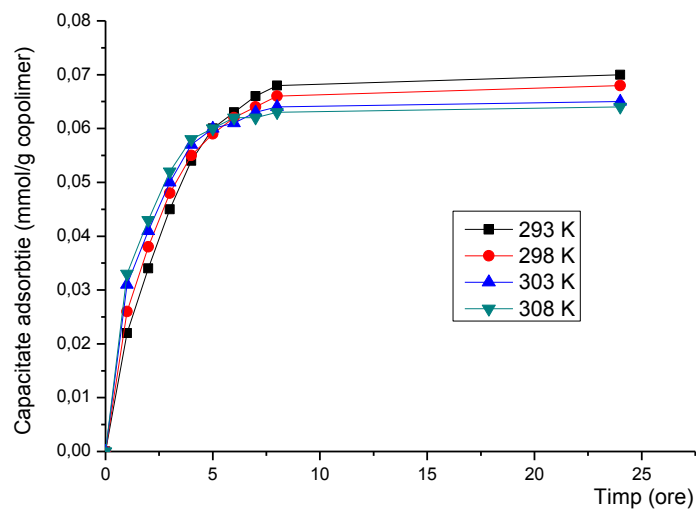


Figura 2 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru 2,3-DMF, funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul sursă stiren-divinilbenzen clorometilat



Tabel 4. Variația concentrației reziduale de TMF din soluție și a capacității de adsorbție la utilizarea ca adsorbant a copolimerului sursă de tip stiren-divinilbenzen clorometilat

Timp (ore)	C	q	C	q	C	q	C	q
	293 K	293 K	298 K	298 K	303 K	303 K	308 K	308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,769	0,029	2,731	0,029	2,698	0,038	2,684	0,040
2	2,646	0,044	2,621	0,044	2,596	0,051	2,575	0,053
3	2,541	0,057	2,520	0,057	2,500	0,063	2,485	0,064
4	2,470	0,066	2,462	0,066	2,452	0,069	2,441	0,070
5	2,425	0,072	2,432	0,072	2,422	0,072	2,420	0,073
6	2,389	0,076	2,403	0,076	2,410	0,074	2,410	0,074
7	2,369	0,079	2,390	0,079	2,394	0,076	2,401	0,075
8	2,354	0,081	2,376	0,081	2,381	0,077	2,393	0,076
24	(C <sub>e</sub> )	(q <sub>e</sub> )	(C <sub>e</sub> )	(q <sub>e</sub> )	(C <sub>e</sub> )	(q <sub>e</sub> )	(C <sub>e</sub> )	(q <sub>e</sub> )
	2,340	0,083	2,359	0,083	2,372	0,079	2,385	0,077

C – Concentrația reziduală de TMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

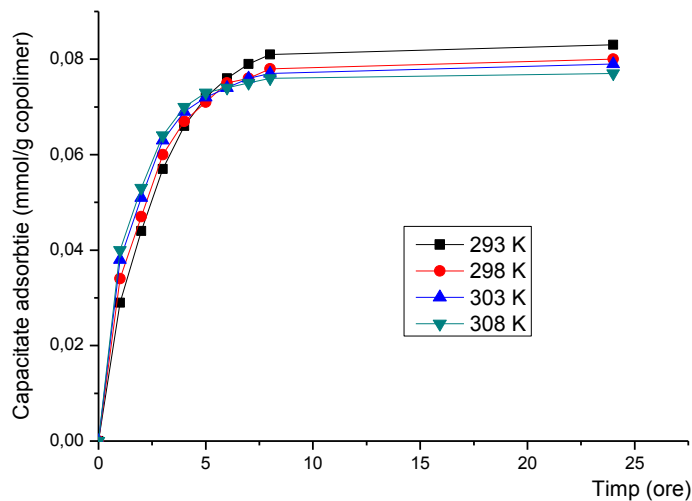


Figura 3 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru TMF, funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul sursă stiren-divinilbenzen clorometilat

Din datele prezentate rezultă că matricea polimeră sursă nu prezintă capacitate de adsorbție semnificativă față de derivații fenolici studiați, valorile maxime ale capacității de adsorbție fiind de 0,057 mmoli/g copolimer pentru fenol, 0,070 mmoli/g copolimer pentru 2,3-DMF și respectiv 0,083 mmoli/g copolimer pentru TMF.

### 2.2.2. Studiul adsorbției derivaților fenolici pe suporturi polimerice funcționalizate cu grupări aminofosfonice

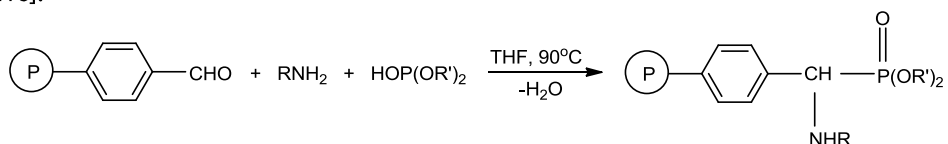
Suporturile polimerice funcționalizate au fost preparate de dr. Adriana Popa și colaboratorii [216] și au fost oferite pentru testarea lor ca adsorbanți pentru îndepărtarea derivaților fenolici din soluții apoase.

#### Reactivi

Izopropilamină (Fluka), propilamina (Fluka), butilamină (Loba), orto-cloroanilina (Loba), tetrahidrofuran (Fluka), dietilfosfit (Fluka), 1,2-diclorometan (Chimopar), etanol (Chimopar), eter etilic (Chimopar), copolimer stiren-divinilbenzen clorometilat folosit ca matrice polimeră sursă în reacțiile de funcționalizare (Purolite Romania: S-6.7%DVB, %Cl= 14.22,  $G_F = 4.01$  mmoli Cl/g. copolimer)[216].

#### Aminofosfonați grefați pe copolimeri stiren-divinilbenzen.

Reacția de funcționalizare cu grupări de tip aminofosfonat este prezentată în Schema 1 [216].



unde: P - copolimer stiren-6,7% divinilbenzen;  
 R-NH<sub>2</sub> - n-propilamină, i-propilamină, n-butilamină, o-cloroanilină;  
 R' - etil.

Schema 1. Prepararea aminofosfonaților grefați pe copolimeri stiren-divinilbenzen.

Structura statistică a unității repetitive a copolimerilor funcționalizați cu grupări de tip aminofosfonat a fost modelată statistic de autori [216, 240, 243] și este prezentată în Figura 4.

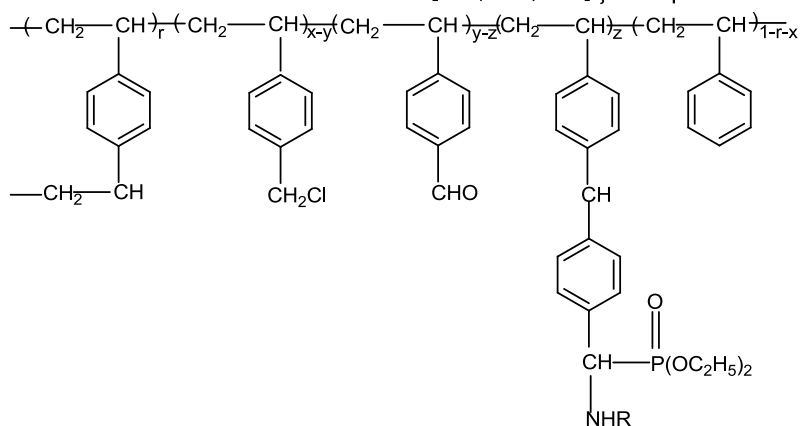


Figura 4. Structura statistică a unității repetitive a copolimerilor funcționalizați

În Tabelul 5 sunt prezentate gradele de funcționalizare cu grupări aminofosfonat ale polimerilor funcționalizați utilizați ca adsorbanti pentru derivați fenolici.

**Tabelul 5.** Caracteristici ale copolimerilor S-6,7% DVB funcționalizați cu grupări aminofosfonat [216, 240]

Cod copolimer	R-NH <sub>2</sub>	P (% greut.)	G <sub>F</sub> (mmoli/g)	z	η <sub>F</sub> (%)
P-AFO-n-BuAm	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	4,35	1,39	0,23	44,23
P-AFO-i-PrAm	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-NH <sub>2</sub>	5,91	1,90	0,33	63,46
P-AFO-n-PrAm	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	5,56	1,78	0,30	57,69
P-AFO-o-Cl-An	o-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	4,24	1,36	0,25	45,07

Se poate constata că sunt funcționalizate cu grupări pendante de tip aminofosfonat 23% - 33% din nucleele aromatice ale copolimerului, randamentele de funcționalizare fiind cuprinse între cca. 40% și 65%.

Gradele de funcționalizare cu grupări aminofosfonat sunt relativ mari, fiind cuprinse între 1,3 – 2 mmoli de grupări funcționale/gram de copolimer, asigurând o concentrație corespunzătoare de centre de adsorbție virtuale pe unitatea de masă de copolimer. Materialele astfel obținute pot fi considerate potrivite pentru a fi utilizate ca adsorbanți. Suporturile polimerice funcționalizate utilizate ca adsorbanți au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj SEM utilizând un microscop electronic de baleiaj, de tipul QUANTA FEG 250, imaginile obținute fiind prezentate mai jos:

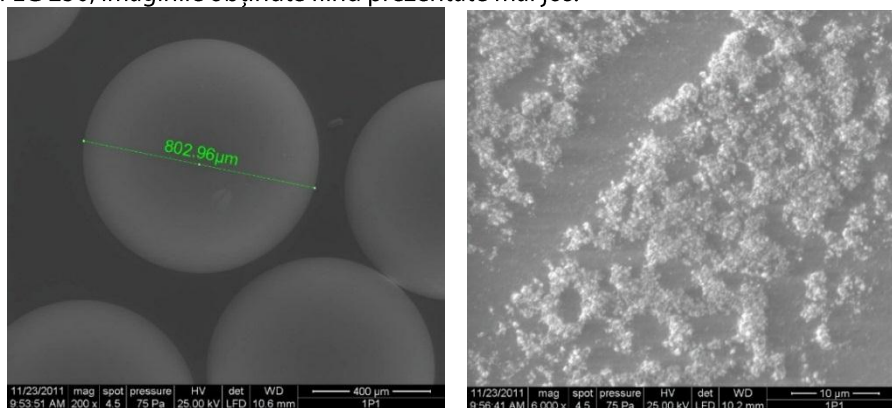


Figura 5 – Analiza SEM a suportului polimer funcționalizat P-AFO-n-BuAm

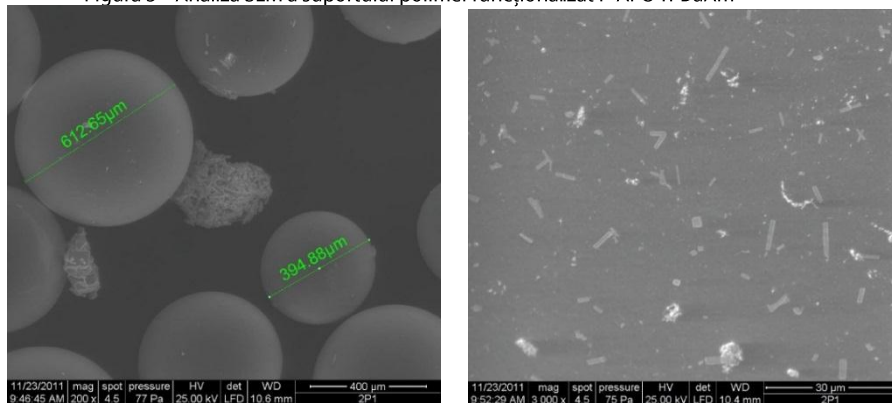


Figura 6- Analiza SEM a suportului polimer funcționalizat P-AFO-o-Cl-An

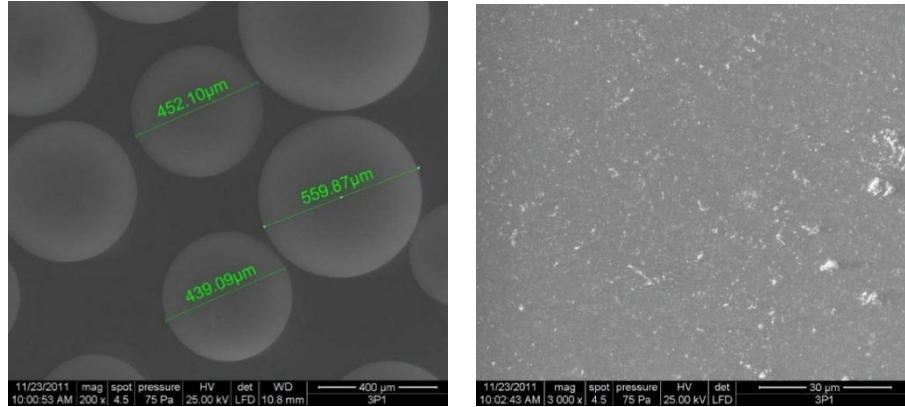


Figura 7 - Analiza SEM a suportului polimer funcționalizat P-AFO-i-PrAm

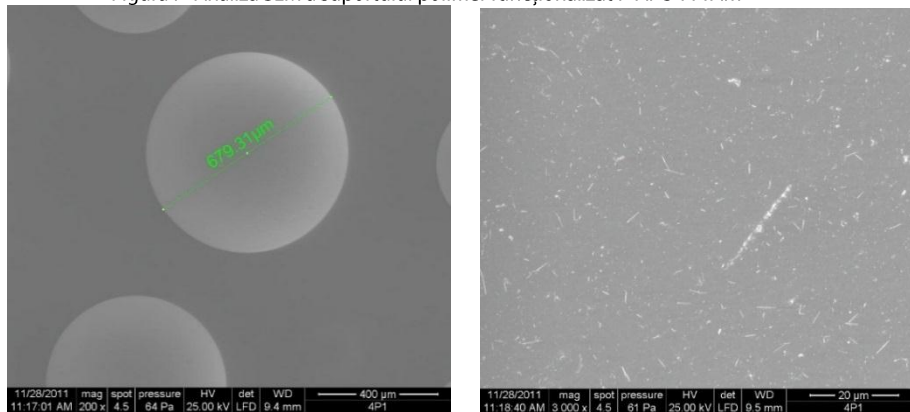


Figura 8- Analiza SEM a suportului polimer funcționalizat P-AFO-n-PrAm

Prin măsurarea diametrelor particulelor de suporturi polimere funcționalizate, s-a constatat că acestea au dimensiuni variabile cuprinse între 390 și 800  $\mu\text{m}$ .

Pentru a confirma prezența grupărilor funcționale de tip aminofosfonat în structura matricilor polimere utilizate ca adsorbant pentru eliminarea unor derivați fenolici din soluții apoase au fost puse în evidență elementele care se găsesc în structura chimică a suporturilor polimere funcționalizate, prin spectrometrie EDX. Măsurătorile experimentale au fost efectuate pe un microscop electronic de baleiaj, de tipul QUANTA FEG 250.

Datele prezentate în Figurile 12-15 confirmă prezența fosforului și azotului în structura matricii polimere utilizată ca adsorbant.

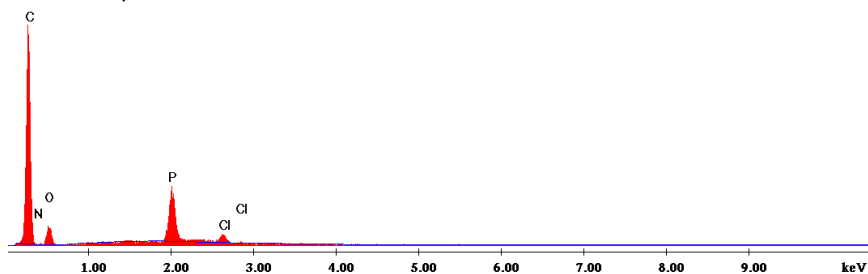


Figura 9 – Spectrul EDX pentru suportul polimer funcționalizat P-AFO-n-BuAm

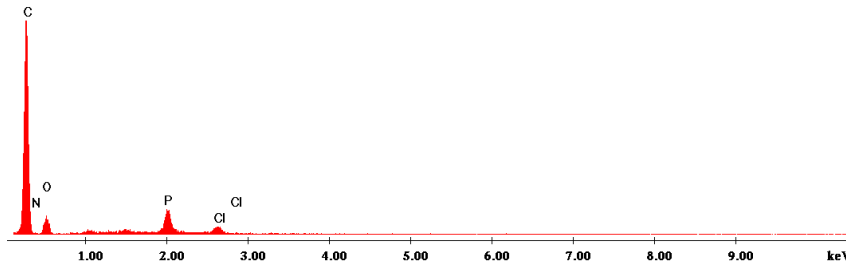


Figura 10 – Spectrul EDX pentru suportul polimer funcționalizat P-AFO-o-Cl-An

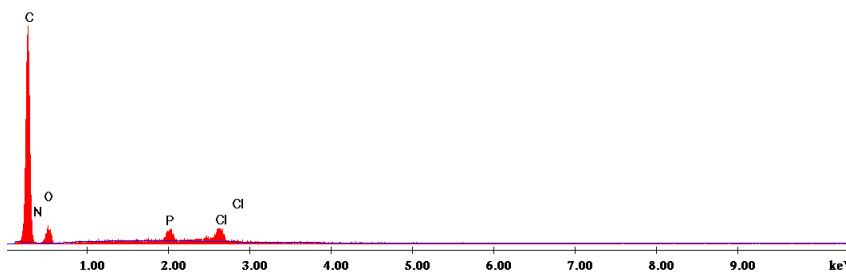


Figura 11– Spectrul EDX pentru suportul polimer funcționalizat P-AFO-i-PrAm

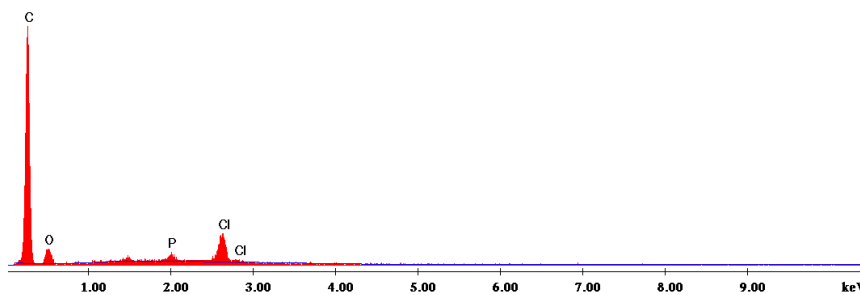


Figura 12 – Spectrul EDX pentru suportul polimer funcționalizat P-AFO-n-PrAm

Studiul adsorbției fenolului și derivaților fenolici studiați (2,3-DMF și TMF) pe matricile polimere funcționalizate cu grupări de tip aminofosfonat a fost efectuat prin determinarea experimentală a concentrației reziduale de derivat fenolic în soluția apoasă ca funcție de timp și respectiv a capacității de adsorbție a derivaților fenolici pe cele 4 tipuri de adsorbânți polimeri modificați chimic prin reacții polimer analoge de funcționalizare: P-AFO-n-BuAm, P-AFO-o-Cl-An, P-AFO-i-PrAm și respectiv P-AFO-n-PrAm. Studiile experimentale au fost conduse la 4 temperaturi: 293 K, 298 K, 303 K și respectiv 308 K. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelele 6-17 și Figurile 16-35.

Tabel 6. Variația concentrației reziduale de fenol din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-n-BuAm

Timp (ore)	293 K		298 K		303 K		308 K	
	C	q	C	q	C	q	C	q
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,253	0,093	2,163	0,105	2,065	0,117	2,001	0,125
2	1,911	0,136	1,831	0,146	1,751	0,156	1,671	0,166
3	1,701	0,162	1,642	0,170	1,581	0,177	1,522	0,185
4	1,551	0,181	1,507	0,187	1,469	0,191	1,441	0,195
5	1,409	0,199	1,399	0,200	1,391	0,201	1,411	0,199
6	1,351	0,206	1,339	0,208	1,354	0,206	1,391	0,201
7	1,309	0,211	1,319	0,210	1,334	0,208	1,369	0,204
8	1,282	0,215	1,304	0,212	1,321	0,210	1,355	0,206
24	1,259	0,218	1,280	0,215	1,307	0,212	1,337	0,208

C – Concentrația reziduală de fenol, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

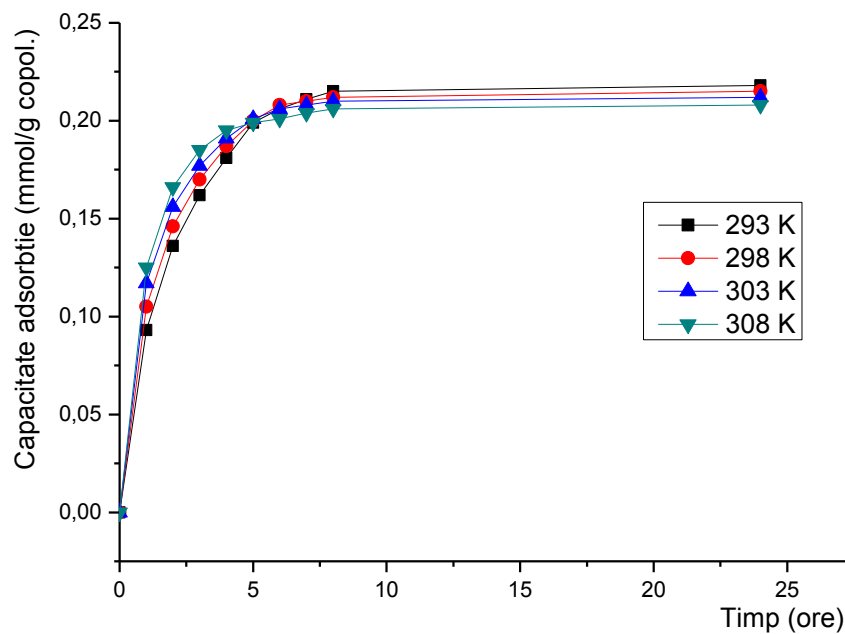


Figura 13- Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a fenolului funcție de timp, la diferite temperaturi, pentru copolimerul P-AFO-n-BuAm

Tabel 7. Variația concentrației reziduale de fenol din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-o-Cl-An

Timp (ore)	293 K		298 K		303 K		308 K	
	C	q	C	q	C	q	C	q
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,817	0,023	2,739	0,033	2,669	0,041	2,633	0,046
2	2,675	0,041	2,593	0,051	2,544	0,057	2,512	0,061
3	2,543	0,057	2,501	0,062	2,451	0,069	2,427	0,072
4	2,452	0,069	2,431	0,071	2,387	0,077	2,374	0,078
5	2,367	0,079	2,352	0,081	2,331	0,084	2,328	0,084
6	2,293	0,088	2,291	0,089	2,294	0,088	2,301	0,087
7	2,250	0,094	2,256	0,093	2,271	0,091	2,279	0,090
8	2,208	0,099	2,238	0,095	2,253	0,093	2,265	0,092
24	2,179	0,103	2,204	0,100	2,233	0,096	2,253	0,093

C – Concentrația reziduală de fenol, în mmoli.L<sup>-1</sup>  
 q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

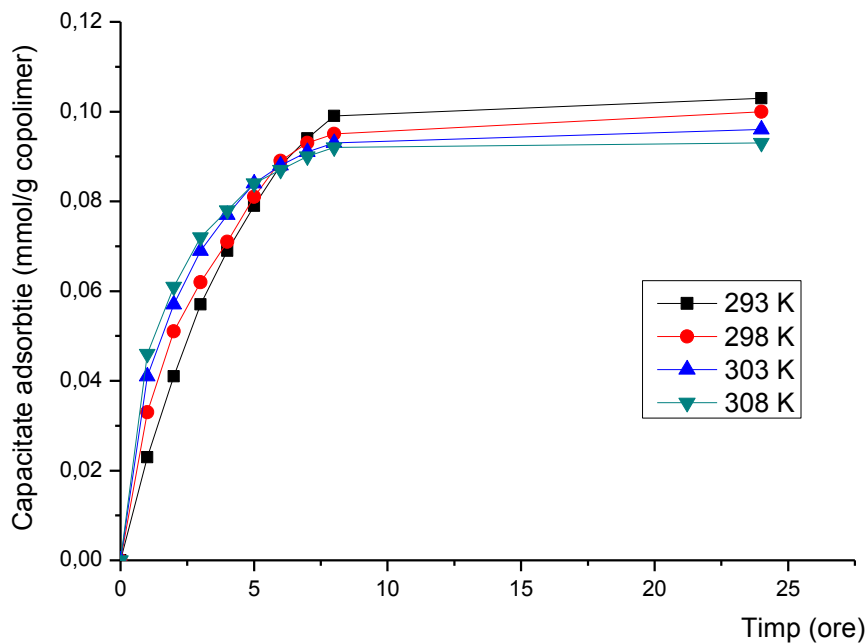


Figura 14 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a fenolului funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An



Tabel 8. Variația concentrației reziduale de fenol din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-i-PrAm

Timp (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,431	0,071	2,362	0,080	2,283	0,090	2,265	0,092
2	2,107	0,112	2,063	0,117	2,002	0,125	1,963	0,130
3	1,944	0,132	1,915	0,136	1,841	0,145	1,834	0,146
4	1,851	0,144	1,833	0,146	1,795	0,151	1,779	0,153
5	1,775	0,153	1,749	0,156	1,722	0,160	1,722	0,160
6	1,709	0,161	1,696	0,163	1,689	0,164	1,717	0,160
7	1,661	0,167	1,663	0,167	1,671	0,166	1,702	0,162
8	1,633	0,171	1,641	0,170	1,662	0,167	1,685	0,164
24	1,611	0,174	1,630	0,171	1,648	0,169	1,667	0,167

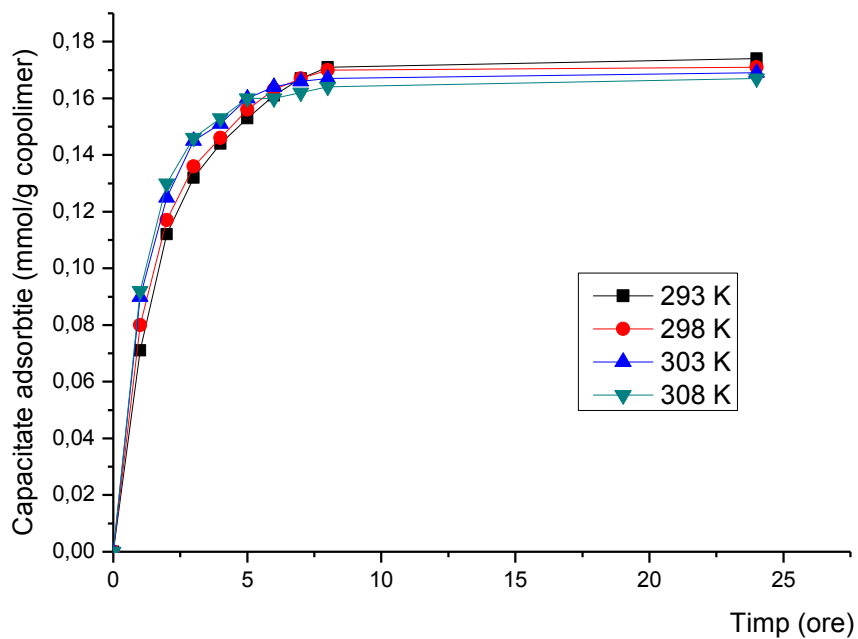
C – Concentrația reziduală de fenol, în mmoli.L<sup>-1</sup>q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

Figura 15 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a fenolului funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

Tabel 9. Variația concentrației reziduale de fenol din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-n-PrAm

Timp (ore)	293 K		298 K		303 K		308 K	
	C	q	C	q	C	q	C	q
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,301	0,087	2,208	0,099	2,099	0,113	1,997	0,125
2	2,027	0,122	1,947	0,132	1,872	0,141	1,793	0,151
3	1,811	0,149	1,761	0,155	1,703	0,162	1,643	0,170
4	1,671	0,166	1,635	0,171	1,596	0,176	1,567	0,179
5	1,533	0,183	1,522	0,185	1,498	0,188	1,539	0,183
6	1,472	0,191	1,466	0,192	1,465	0,192	1,510	0,186
7	1,434	0,196	1,448	0,194	1,452	0,194	1,488	0,189
8	1,405	0,199	1,427	0,197	1,445	0,194	1,472	0,191
24	1,391	0,201	1,414	0,198	1,433	0,196	1,456	0,193

C – Concentrația reziduală de fenol, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

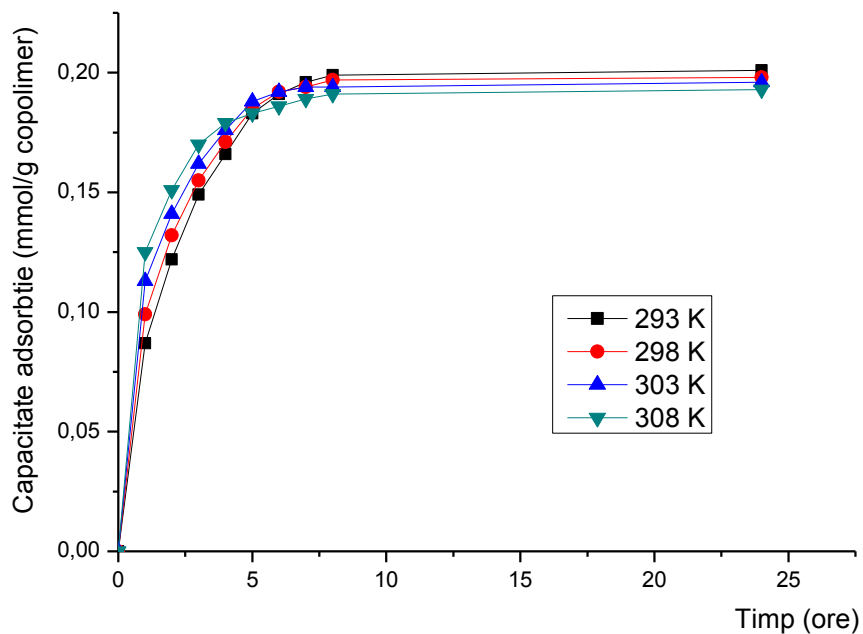


Figura 16 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a fenolului funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

Tabel 10. Variația concentrației reziduale de 2,3-DMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-n-BuAm

Timp (ore)	293 K		298 K		303 K		308 K	
	C	q	C	q	C	q	C	q
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,298	0,088	2,201	0,100	2,159	0,105	2,069	0,116
2	1,962	0,130	1,901	0,137	1,842	0,145	1,785	0,152
3	1,659	0,168	1,614	0,173	1,574	0,178	1,522	0,185
4	1,441	0,195	1,401	0,200	1,371	0,204	1,361	0,205
5	1,307	0,212	1,284	0,215	1,263	0,217	1,264	0,217
6	1,225	0,222	1,235	0,221	1,231	0,221	1,229	0,221
7	1,169	0,229	1,182	0,227	1,191	0,226	1,194	0,226
8	1,125	0,234	1,148	0,232	1,163	0,230	1,181	0,227
24	1,098	0,238	1,125	0,234	1,147	0,232	1,169	0,229

C – Concentrația reziduală de DMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

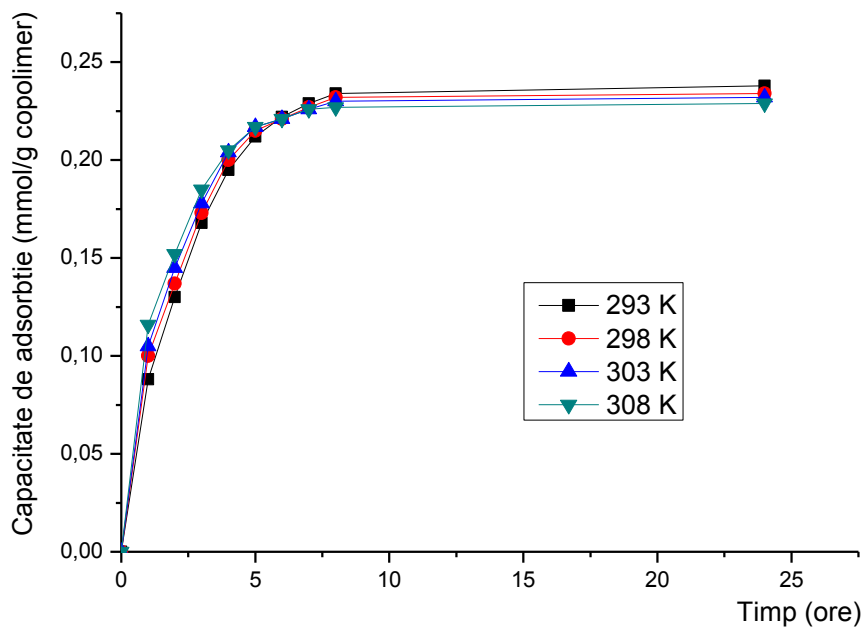


Figura 17- Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a 2,3-DMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-n-BuAm

Tabel 11 Variația concentrației reziduale de 2,3-DMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-o-Cl-An

Timp (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,455	0,068	2,411	0,074	2,324	0,085	2,311	0,086
2	2,137	0,108	2,101	0,112	2,052	0,119	2,022	0,122
3	1,969	0,129	1,939	0,133	1,879	0,140	1,868	0,142
4	1,865	0,142	1,859	0,143	1,822	0,147	1,800	0,150
5	1,795	0,151	1,779	0,153	1,759	0,155	1,761	0,155
6	1,738	0,158	1,719	0,160	1,714	0,161	1,742	0,157
7	1,687	0,164	1,680	0,165	1,699	0,163	1,728	0,159
8	1,649	0,169	1,667	0,167	1,686	0,164	1,713	0,161
24	1,631	0,171	1,649	0,169	1,667	0,167	1,700	0,163

C – Concentrația reziduală de DMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>  
 q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

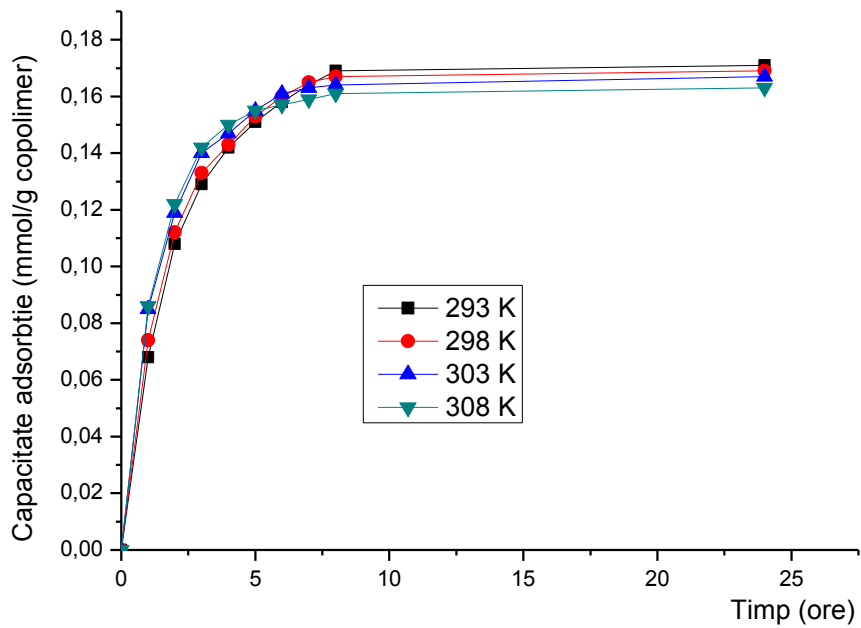


Figura 18 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a 2,3-DMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An

Tabel 12. Variația concentrației reziduale de 2,3-DMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-i-PrAm

Timp (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,197	0,100	2,087	0,114	1,992	0,126	1,893	0,138
2	1,875	0,141	1,799	0,150	1,718	0,160	1,640	0,170
3	1,680	0,165	1,607	0,174	1,549	0,181	1,497	0,188
4	1,527	0,184	1,489	0,189	1,450	0,194	1,421	0,197
5	1,392	0,201	1,375	0,203	1,361	0,205	1,392	0,201
6	1,327	0,209	1,328	0,209	1,324	0,210	1,371	0,204
7	1,291	0,214	1,304	0,212	1,310	0,211	1,352	0,206
8	1,264	0,217	1,288	0,214	1,305	0,212	1,331	0,209
24	1,248	0,219	1,273	0,216	1,298	0,213	1,319	0,210

C – Concentrația reziduală de DMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

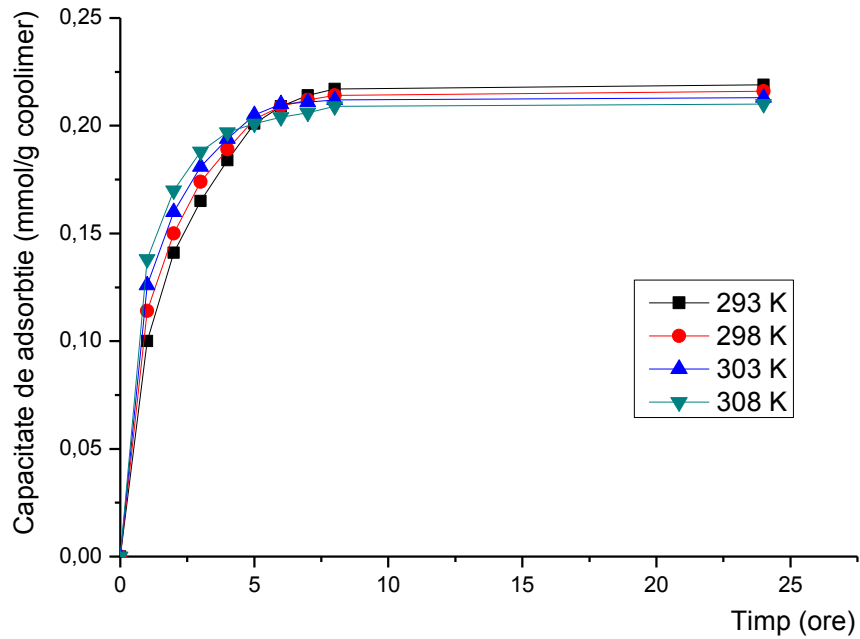


Figura 19 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a 2,3-DMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

Tabel 13. Variația concentrației reziduale de 2,3-DMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-n-PrAm

Timp (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,347	0,082	2,262	0,092	2,223	0,097	2,137	0,108
2	1,999	0,125	1,988	0,127	1,929	0,134	1,873	0,141
3	1,751	0,156	1,704	0,162	1,667	0,167	1,625	0,172
4	1,539	0,183	1,399	0,200	1,469	0,191	1,459	0,193
5	1,411	0,199	1,379	0,203	1,359	0,205	1,371	0,204
6	1,327	0,209	1,337	0,208	1,330	0,209	1,332	0,209
7	1,271	0,216	1,279	0,215	1,298	0,213	1,296	0,213
8	1,227	0,222	1,251	0,219	1,268	0,217	1,278	0,215
24	1,200	0,225	1,228	0,222	1,249	0,219	1,264	0,217

C – Concentrația reziduală de DMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>  
 q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

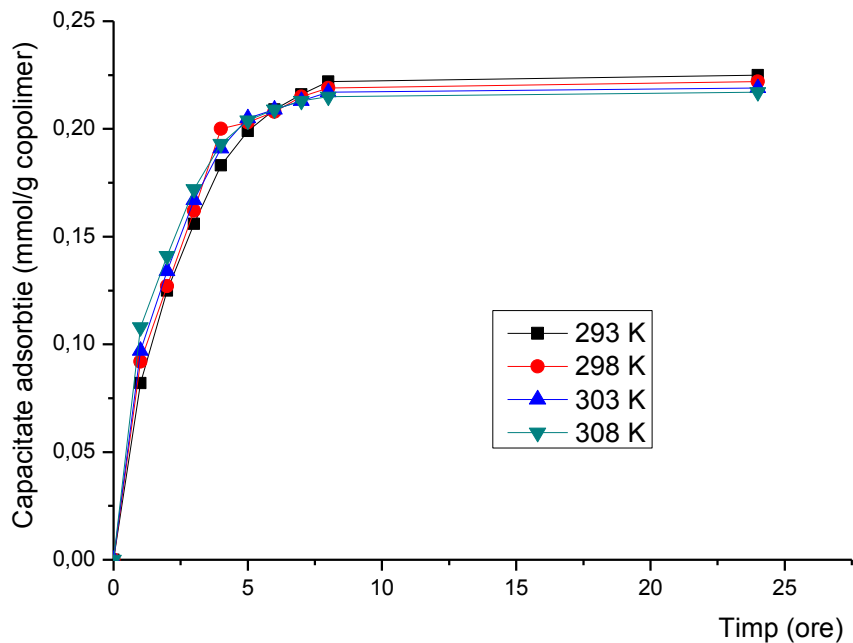


Figura 20 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a 2,3-DMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

Tabel 14. Variația concentrației reziduale de TMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-n-BuAm

Timp (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	1,803	0,150	1,687	0,164	1,518	0,185	1,472	0,191
2	1,351	0,206	1,272	0,216	1,201	0,225	1,089	0,239
3	1,002	0,250	0,962	0,255	0,901	0,262	0,871	0,266
4	0,785	0,277	0,748	0,282	0,732	0,284	0,723	0,285
5	0,651	0,294	0,633	0,296	0,629	0,296	0,617	0,298
6	0,579	0,303	0,590	0,301	0,578	0,303	0,582	0,302
7	0,521	0,310	0,541	0,307	0,550	0,306	0,561	0,305
8	0,489	0,314	0,520	0,310	0,537	0,308	0,548	0,307
24	0,470	0,316	0,496	0,313	0,521	0,310	0,539	0,308

C – Concentrația reziduală de TMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

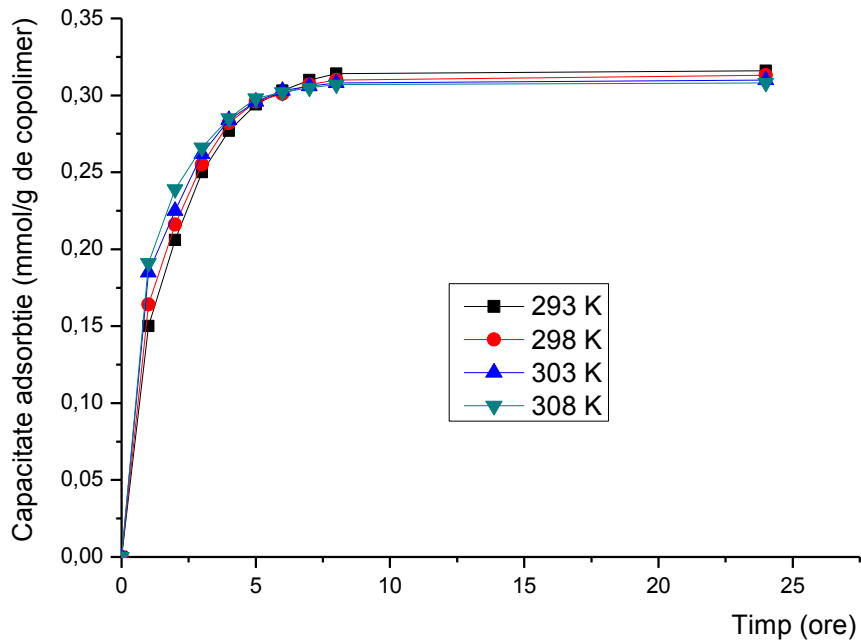


Figura 21 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a TMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-n-BuAm

Tabel 15. Variația concentrației reziduale de TMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-o-Cl-An

Timp (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	1,982	0,127	1,878	0,140	1,791	0,151	1,702	0,162
2	1,623	0,172	1,544	0,182	1,486	0,189	1,415	0,198
3	1,344	0,207	1,287	0,214	1,235	0,221	1,199	0,225
4	1,134	0,233	1,099	0,238	1,079	0,240	1,067	0,242
5	0,998	0,250	0,978	0,253	0,977	0,253	0,966	0,254
6	0,925	0,259	0,936	0,258	0,926	0,259	0,930	0,259
7	0,872	0,266	0,893	0,263	0,900	0,263	0,914	0,261
8	0,839	0,270	0,875	0,266	0,888	0,264	0,901	0,262
24	0,815	0,273	0,851	0,269	0,872	0,266	0,887	0,264

C – Concentrația reziduală de TMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

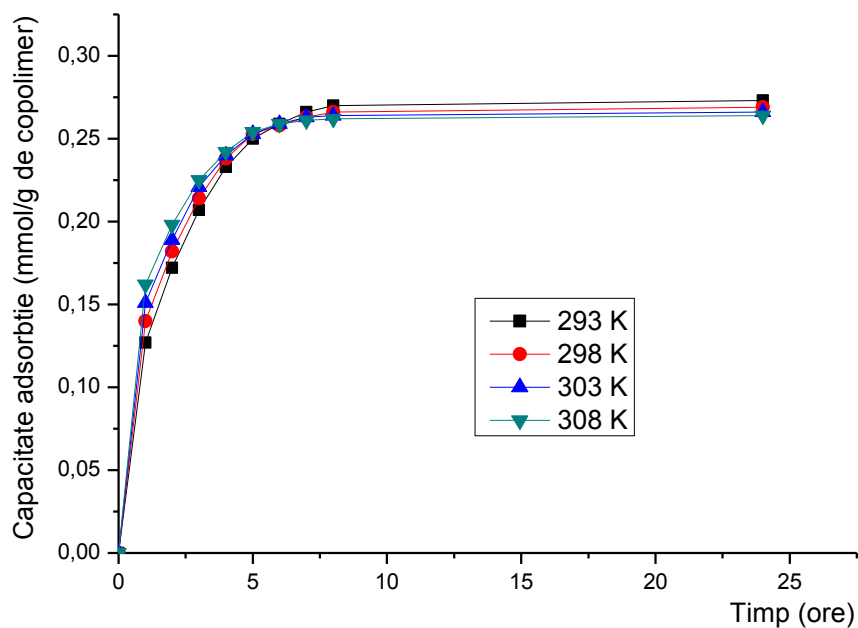


Figura 22 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a TMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An



Tabel 16. Variația concentrației reziduale de TMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-i-PrAm

Timp (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	1,911	0,136	1,817	0,148	1,727	0,159	1,647	0,169
2	1,494	0,188	1,428	0,197	1,374	0,203	1,301	0,212
3	1,207	0,224	1,162	0,230	1,117	0,235	1,087	0,239
4	0,998	0,250	0,974	0,253	0,949	0,256	0,941	0,257
5	0,867	0,267	0,850	0,269	0,853	0,268	0,837	0,270
6	0,802	0,275	0,809	0,274	0,803	0,275	0,800	0,275
7	0,740	0,283	0,761	0,280	0,778	0,278	0,785	0,277
8	0,713	0,286	0,744	0,282	0,754	0,281	0,775	0,278
24	(C <sub>e</sub> ) 0,685	(q <sub>e</sub> ) 0,289	(C <sub>e</sub> ) 0,712	(q <sub>e</sub> ) 0,286	(C <sub>e</sub> ) 0,736	(q <sub>e</sub> ) 0,283	(C <sub>e</sub> ) 0,758	(q <sub>e</sub> ) 0,280

C – Concentrația reziduală de TMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

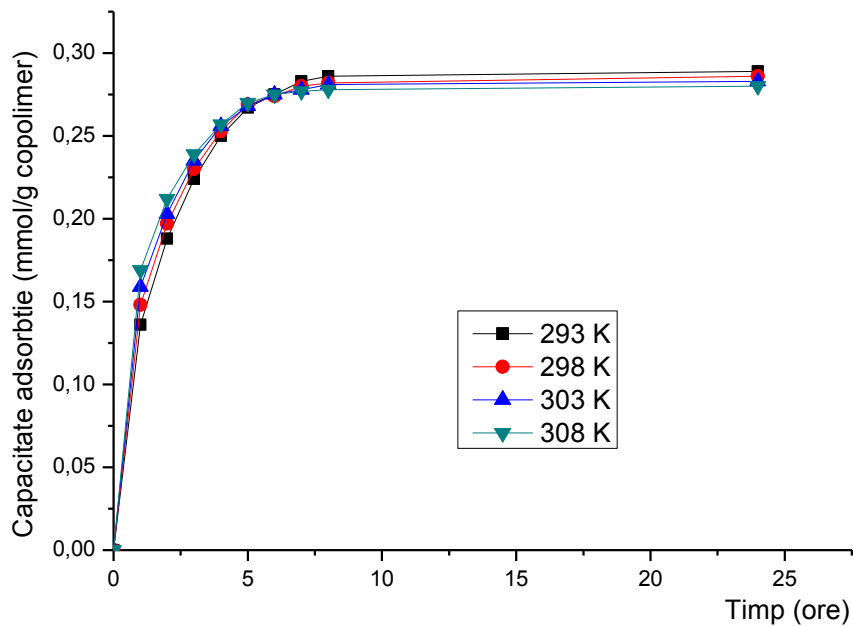


Figura 23 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a TMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

Tabel 17. Variația concentrației reziduale de TMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-AFO-n-PrAm

Timp (ore)	C	q	C	q	C	q	C	q
	293 K	293 K	298 K	298 K	303 K	303 K	308 K	308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	1,813	0,148	1,728	0,159	1,636	0,171	1,553	0,181
2	1,375	0,203	1,307	0,212	1,261	0,217	1,190	0,226
3	1,091	0,239	1,038	0,245	1,001	0,250	0,958	0,255
4	0,881	0,265	0,849	0,269	0,832	0,271	0,820	0,273
5	0,744	0,282	0,730	0,284	0,735	0,283	0,721	0,285
6	0,679	0,290	0,691	0,289	0,682	0,290	0,675	0,291
7	0,621	0,297	0,640	0,295	0,651	0,294	0,659	0,293
8	0,593	0,301	0,625	0,297	0,628	0,297	0,644	0,295
24	(C <sub>e</sub> )	(q <sub>e</sub> )	(C <sub>e</sub> )	(q <sub>e</sub> )	(C <sub>e</sub> )	(q <sub>e</sub> )	(C <sub>e</sub> )	(q <sub>e</sub> )
	0,559	0,305	0,600	0,300	0,619	0,298	0,637	0,295

C – Concentrația reziduală de TMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

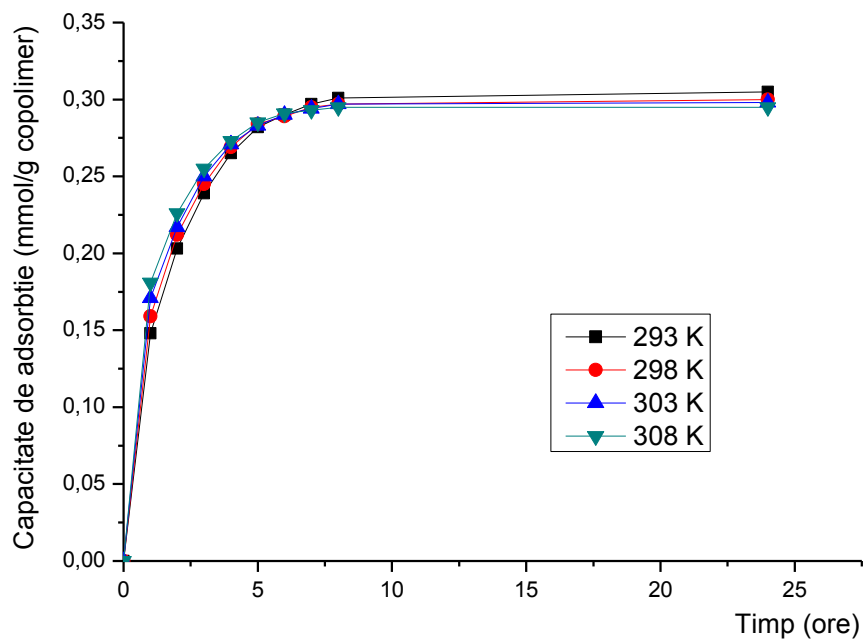


Figura 24 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a TMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

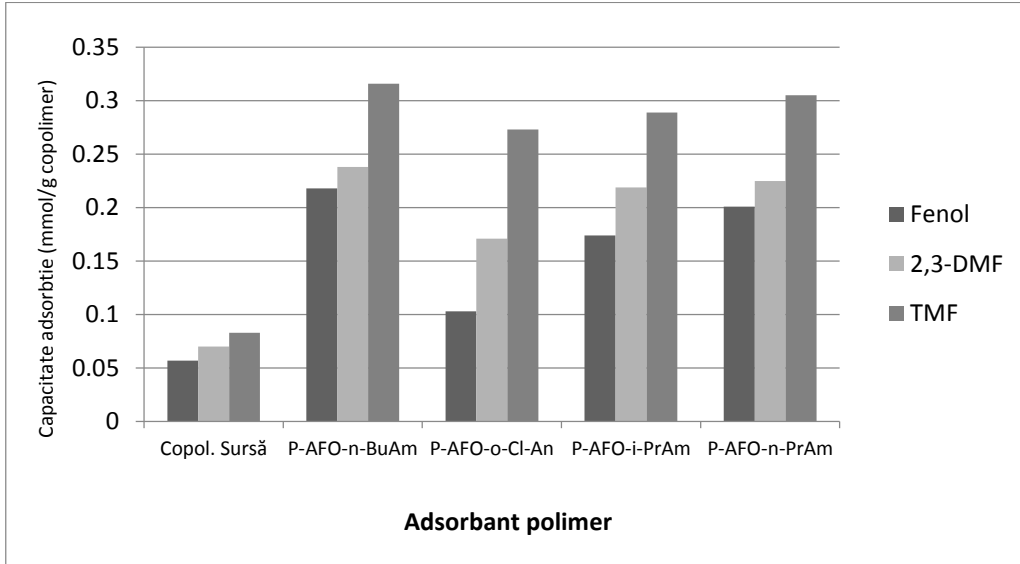


Figura 25 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la echilibru pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 293 K, pe copolimerii P-AFO-n-BuAm, P-AFO-o-Cl-An, P-AFO-i-PrAm și P-AFO-n-PrAm

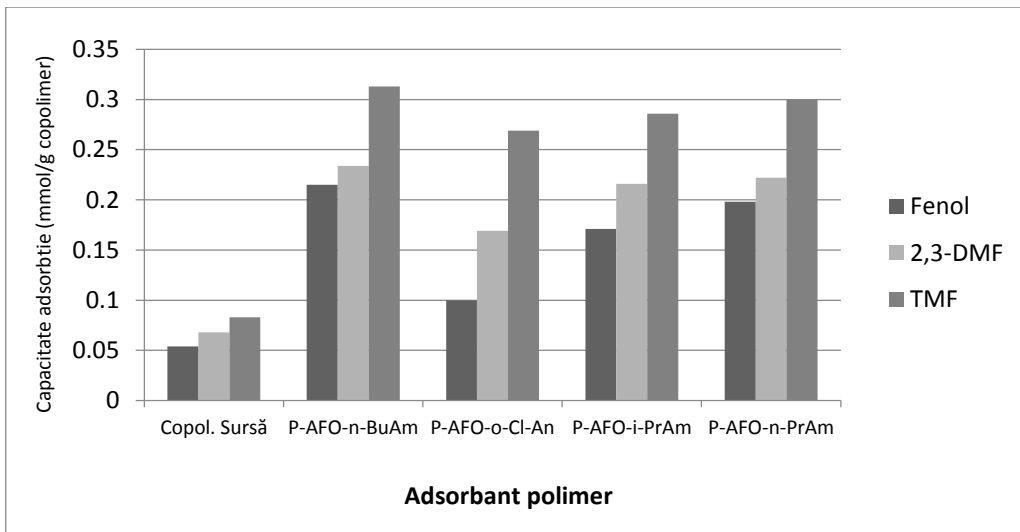


Figura 26 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la echilibru pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 298 K, pe copolimerii P-AFO-n-BuAm, P-AFO-o-Cl-An, P-AFO-i-PrAm și P-AFO-n-PrAm

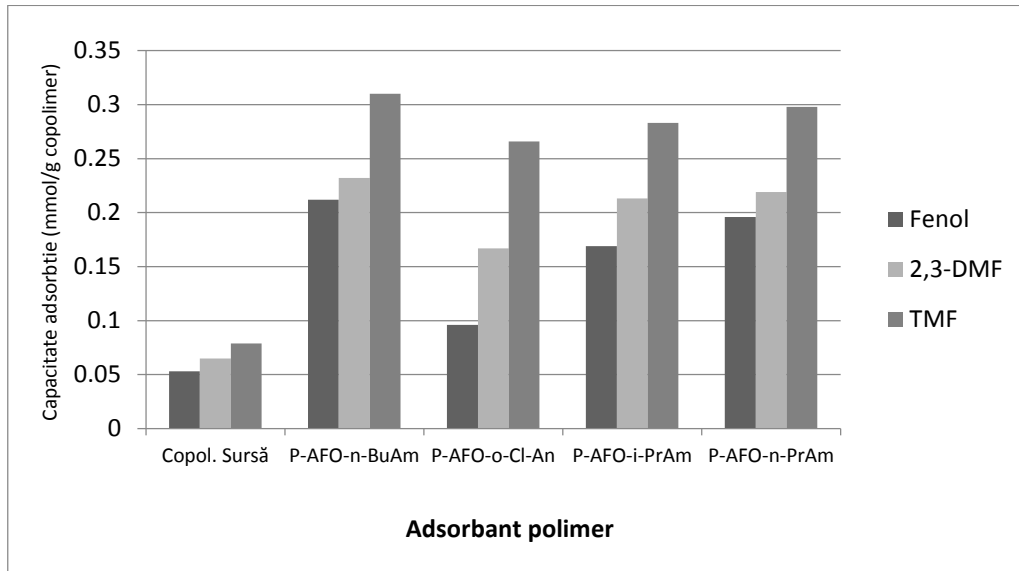


Figura 27 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la echilibru pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 303 K, pe copolimerii P-AFO-n-BuAm, P-AFO-o-Cl-An, P-AFO-i-PrAm și P-AFO-n-PrAm

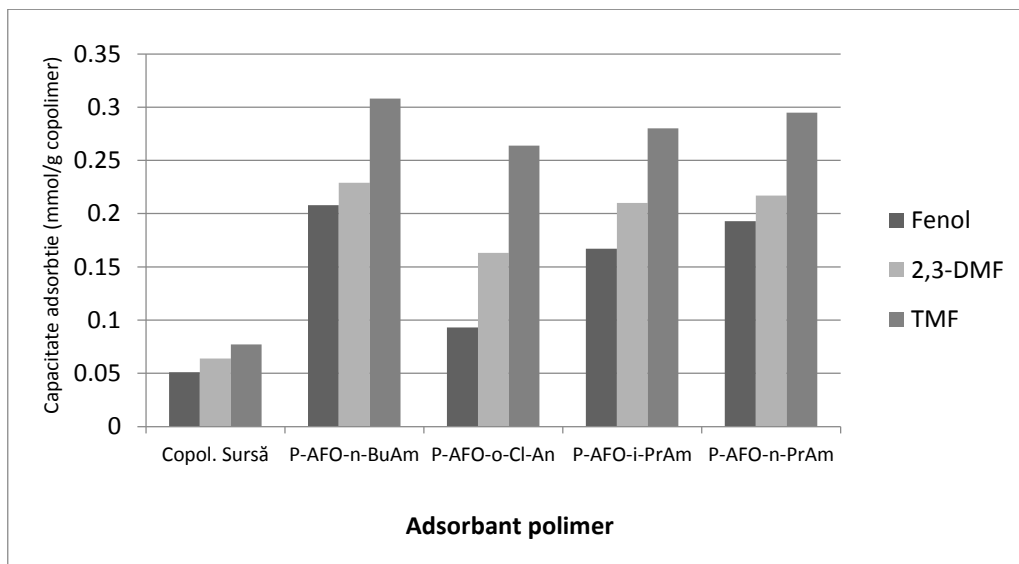
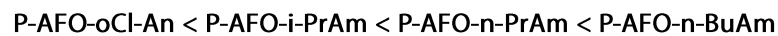


Figura 28 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la echilibru pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 308 K, pe copolimerii P-AFO-n-BuAm, P-AFO-o-Cl-An, P-AFO-i-PrAm și P-AFO-n-PrAm

Din datele prezentate în Figurile 16-31 se pot trage o serie de concluzii referitoare la comportarea în calitate de adsorbant a copolimerilor funcționalizați cu grupări de tip aminofosfonat:

1. Se constată că toți adsorbantii polimeri modificați prin funcționalizare cu grupări aminofosfonat prezintă capacități de adsorbție la echilibru de 3-4 ori mai mari decât copolimerul sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat (Tab. 2-4 și Fig. 4-6)
2. Capacitatea de adsorbție a matricilor polimerice funcționalizate depinde de natura grupării aminice introdusă prin reacții polimer analoge, eficiența adsorbantilor polimeri crescând în ordinea:

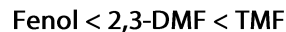


3. Gradul de recuperare a derivaților fenolici din soluții apoase poate fi calculat cu relația:

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100\% \quad (45)$$

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 18.

4. Capacitatea de adsorbție a matricilor polimerice funcționalizate depinde de natura și structura derivatului fenolic adsorbit, foarte probabil datorită modificărilor de solubilitate în seria derivaților fenolici și a polarității substratului adsorbit afectând compatibilitatea cu centrele active ale adsorbantului polimer și intensitatea forțelor de interacțiune între substrat și centrele active. În ordine crescătoare a capacității de adsorbție derivații fenolici se plasează în secvența:



5. Pe intervalul relativ mic de temperatură în care au fost efectuate studiile experimentale se poate constata o scădere ușoară a capacității de adsorbție la creșterea temperaturii datorată foarte probabil preponderenței efectelor termodinamice față de cele de natură cinetică.
6. O comportare excelentă în calitate de adsorbant față de derivații fenolici substituiți a fost obținută în cazul adsorbantului polimer **P-AFO-n-BuAm**, funcționalizat cu grupări n-butilamină-fosfonat, gradele de recuperare a derivaților fenolici substituiți fiind cuprinse între cca. 62% și 85%. Gradul de recuperare a fenolului este ceva mai scăzut, 57-58%.

Tabelul 18. Gradul de recuperare, R%, a fenolului și derivaților fenolici substituiți, din soluții apoase, la 298 K, utilizând adsorbânți polimeri funcționaliizați cu grupări amino-fosfonat:

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura, K	R, %
P-AFO-n-BuAm	Fenol	293	58,03
		298	57,33
		303	56,43
		308	55,43
	2,3-DMF	293	63,40
		298	62,50
		303	61,77
		308	61,03
	TMF	293	84,33
		298	83,37
		303	82,63
		308	82,03
P-AFO-o-Cl-An	Fenol	293	27,37
		298	26,53
		303	25,57
		308	24,90
	2,3-DMF	293	45,63
		298	45,03
		303	44,43
		308	43,33
	TMF	293	72,83
		298	71,63
		303	70,93
		308	70,43
P-AFO-i-PrAm	Fenol	293	46,30
		298	45,67
		303	45,07
		308	44,43
	2,3-DMF	293	58,40
		298	57,57
		303	56,73
		308	56,03
	TMF	293	77,17
		298	76,27
		303	75,47
		308	74,73
P-AFO-n-PrAm	Fenol	293	53,63
		298	52,87
		303	52,23
		308	51,47
	2,3-DMF	293	60,00
		298	59,07
		303	58,37
		308	57,87
	TMF	293	81,36
		298	80,00
		303	79,37
		308	78,77

Date privind variația în timp a capacității de adsorbție a fenolului și derivaților substituiți ai fenolului pe adsorbantii polimeri studiați sunt prezentate în Figurile 29-32.

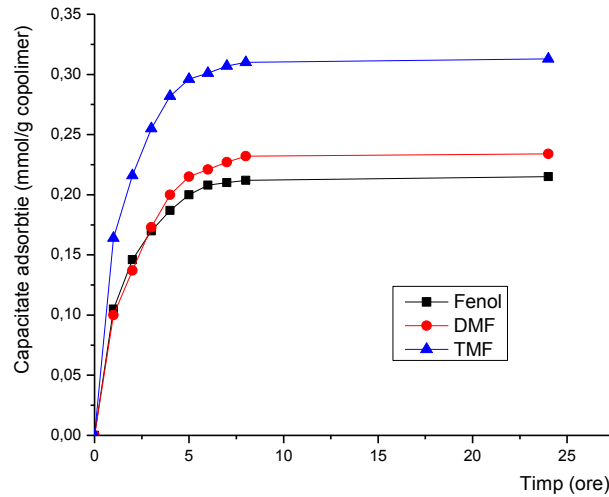


Figura 29. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție, în timp, pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 298 K pe copolimerul P-AFO-n-Bu-Am

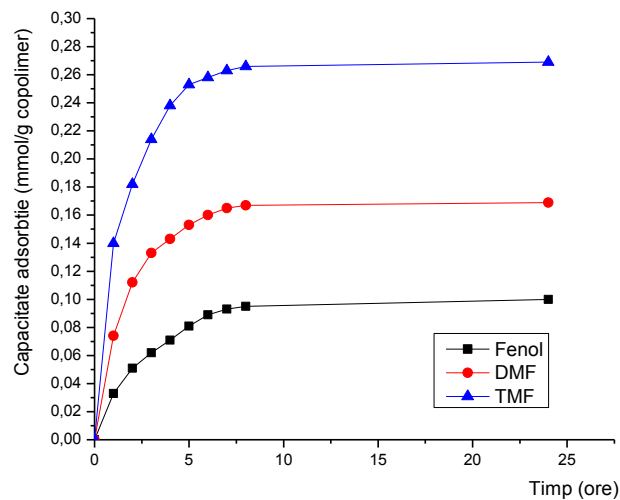


Figura 30. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție, în timp, pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 298 K pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An

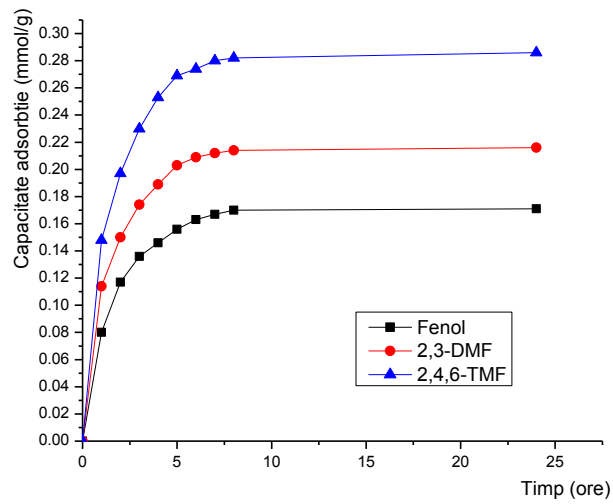


Figura 31- Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție, în timp, pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 298 K pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

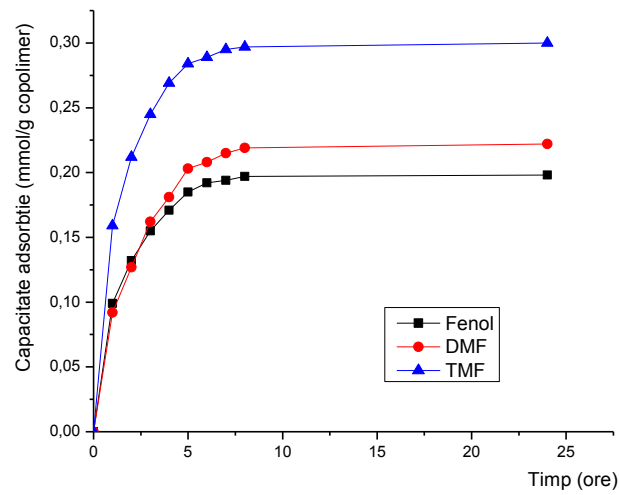


Figura 32- Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție, în timp, pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 298 K pe copolimerul P-AFO-n-PrAm



### 2.2.3. Izoterme de adsorbție

#### 2.2.3.1. Studiul adsorbției derivaților fenolici pe adsorbantii polimeri funcționalizați cu grupări amino- și respectiv fosfonat, utilizând izotermele de adsorbție Langmuir.

Se reprezintă grafic forma liniarizată a izotermei Langmuir pentru procesul de adsorbție a fenolului, 2,3-DMF și TMF din soluții apoase pe copolimerii funcționalizați P-AFO-n-BuAm, P-AFO-i-PrAm, P-AFO-n-PrAm și P-AFO-o-Cl-An la 4 temperaturi: 293 K, 298 K, 303 K și 308 K:

$$\frac{C_e}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}K} + \frac{C_e}{\Gamma_{\max}} \quad (46)$$

Tabelul 19. Valoarea concentrației inițiale, a concentrației la echilibru și a coeficientului de adsorbție, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-BuAm

Adsorbat	Temperatura							
	293 K		298 K		303 K		308 K	
Fenol	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
$C_i$								
3,000	1,259	0,218	1,280	0,215	1,307	0,212	1,337	0,208
2,500	0,995	0,188	1,016	0,186	1,041	0,182	1,071	0,179
2,000	0,750	0,156	0,769	0,154	0,792	0,151	0,819	0,148
1,000	0,322	0,085	0,335	0,083	0,351	0,081	0,369	0,079
2,3-DMF	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$								
3,000	1,098	0,238	1,125	0,234	1,147	0,232	1,169	0,229
2,500	0,858	0,205	0,885	0,202	0,907	0,199	0,929	0,196
2,000	0,637	0,170	0,662	0,167	0,684	0,165	0,704	0,162
1,000	0,263	0,092	0,281	0,090	0,296	0,088	0,31	0,086
TMF	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$								
3,000	0,470	0,316	0,496	0,313	0,521	0,310	0,539	0,308
2,500	0,341	0,270	0,369	0,266	0,394	0,263	0,415	0,261
2,000	0,231	0,221	0,258	0,218	0,283	0,215	0,304	0,212
1,000	0,070	0,116	0,089	0,114	0,107	0,112	0,122	0,110

Concentrațiile  $C_i$  și  $C_e$  exprimate în mmol.L<sup>-1</sup>

Coeficienții de adsorbție  $\Gamma$ , exprimați în mmol.g<sup>-1</sup> de copolimer

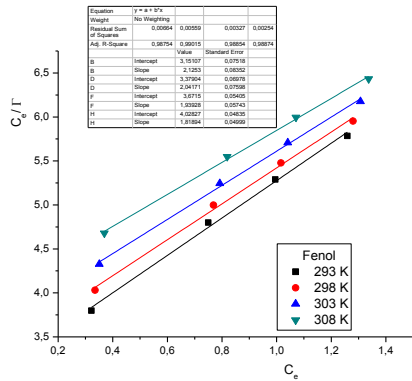


Figura 33. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția fenolului pe adsorbantul P-AFO-n-BuAm

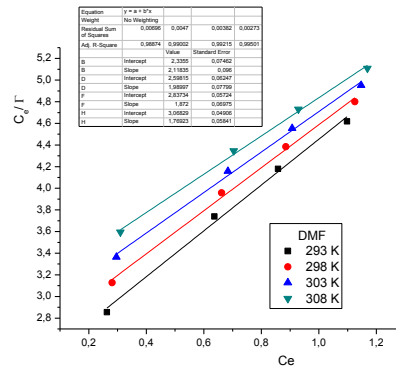


Figura 34. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate la adsorbția 2,3-DMF pe adsorbantul P-AFO-n-BuAm

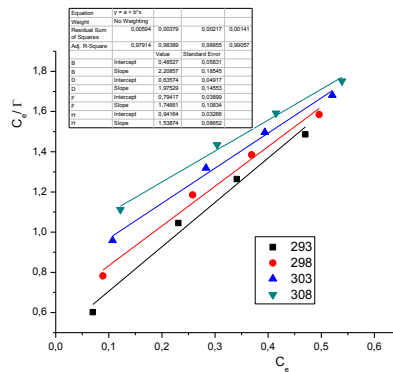


Figura 35 Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția TMF pe adsorbantul P-AFO-n-BuAm

Din parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate au fost calculate valorile constante termodinamice a echilibrului de adsorbție-desorbție și coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular,  $\Gamma_{max}$ , la 4 temperaturi, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și respectiv TMF pe adsorbantul polimer P-AFO-n-BuAm. Rezultatele obținute sunt prezentate sintetic în Tabelul 23.

Rezultatele experimentale referitoare la adsorbția derivaților fenolici pe copolimerul funcționalizat P-AFO-o-ClAn sunt prezentate în continuare:

Tabelul 20. Valoarea concentrației inițiale, a concentrației la echilibru și a coeficientului de adsorbție, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-o-ClAn

Adsorbat	Temperatura							
	293 K		298 K		303 K		308 K	
<b>Fenol</b>	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
$C_i$								
3,000	2,179	0,103	2,204	0,100	2,233	0,096	2,253	0,093
2,500	1,801	0,087	1,822	0,085	1,848	0,082	1,866	0,079
2,000	1,428	0,072	1,446	0,069	1,468	0,067	1,484	0,065
1,000	0,700	0,038	0,710	0,036	0,723	0,035	0,732	0,034
<b>2,3-DMF</b>	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
3,000	1,631	0,171	1,649	0,169	1,667	0,167	1,700	0,163
2,500	1,321	0,147	1,339	0,145	1,356	0,143	1,387	0,139
2,000	1,025	0,122	1,041	0,120	1,057	0,118	1,084	0,115
1,000	0,477	0,065	0,489	0,064	0,498	0,063	0,514	0,061
<b>TMF</b>	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
3,000	0,815	0,273	0,851	0,269	0,872	0,266	0,887	0,264
2,500	0,624	0,235	0,661	0,230	0,683	0,227	0,698	0,225
2,000	0,453	0,193	0,487	0,189	0,507	0,187	0,524	0,185
1,000	0,175	0,103	0,198	0,100	0,213	0,098	0,225	0,097

Concentrațiile  $C_i$  și  $C_e$  exprimate în  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Coeficienții de adsorbție  $\Gamma$ , exprimați în  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  de copolimer

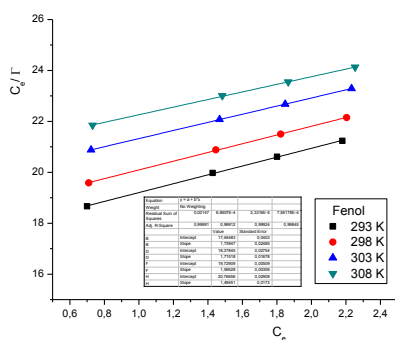


Figura 36. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-o-ClAn

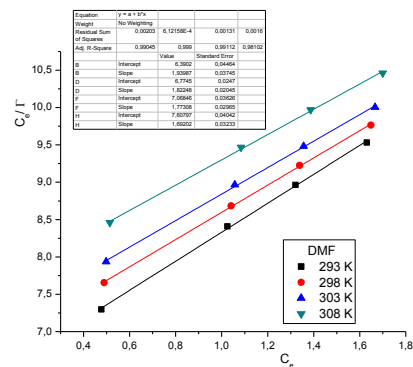


Figura 37. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-o-ClAn

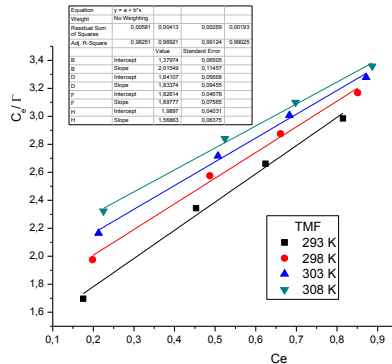


Figura 38 Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția TMF pe adsorbantul P-AFO-o-ClAn

Din parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate au fost calculate valorile constantei termodinamice a echilibrului de adsorbție-desorbție și coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular,  $\Gamma_{max}$  la 4 temperaturi, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și respectiv TMF pe adsorbantul polimer P-AFO-o-ClAn. Rezultatele obținute sunt prezentate sintetic în Tabelul 23.

Tabelul 21. Valoarea concentrației inițiale, a concentrației la echilibru și a coeficientului de adsorbție, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-i-PrAm

Adsorbat	Temperatura							
	293 K		298 K		303 K		308 K	
Fenol	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
$C_i$								
3,000	1,611	0,174	1,630	0,171	1,648	0,169	1,667	0,167
2,500	1,303	0,150	1,323	0,147	1,339	0,145	1,357	0,143
2,000	1,009	0,124	1,027	0,122	1,043	0,120	1,058	0,118
1,000	0,468	0,067	0,479	0,065	0,489	0,064	0,500	0,063
2,3-DMF	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$								
3,000	1,248	0,219	1,273	0,216	1,298	0,213	1,319	0,210
2,500	0,98	0,190	1,005	0,187	1,03	0,184	1,05	0,181
2,000	0,732	0,159	0,755	0,156	0,779	0,153	0,798	0,150
1,000	0,307	0,087	0,323	0,085	0,339	0,083	0,352	0,081
TMF	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$								
3,000	0,685	0,289	0,712	0,286	0,736	0,283	0,758	0,280
2,500	0,533	0,246	0,561	0,242	0,585	0,239	0,607	0,237
2,000	0,395	0,201	0,421	0,197	0,444	0,195	0,465	0,192
1,000	0,164	0,105	0,181	0,102	0,197	0,100	0,211	0,099

Concentrațiile  $C_i$  și  $C_e$  exprimate în  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Coeficienții de adsorbție  $\Gamma$ , exprimați în  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  de copolimer

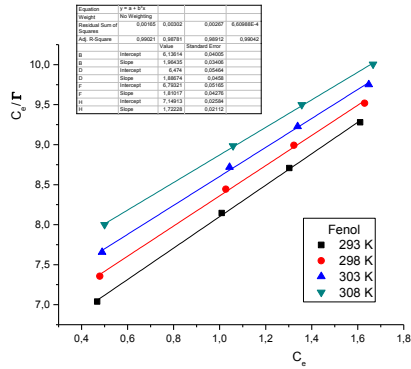


Figura 39. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

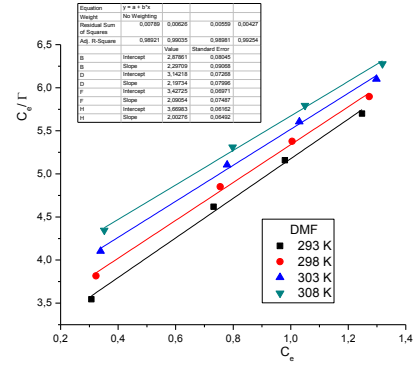


Figura 40. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

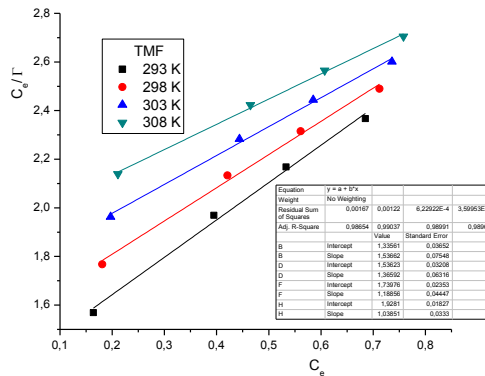


Figura 41. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

Din parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate au fost calculate valorile constantei termodinamice a echilibrului de adsorbție-desorbție și coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular,  $\Gamma_{\max}$  la 4 temperaturi, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și respectiv TMF pe adsorbantul polymer P-AFO-i-PrAm. Rezultatele obținute sunt prezentate sintetic în Tabelul 23

Tabelul 22. Valoarea concentrației inițiale, a concentrației la echilibru și a coeficientului de adsorbție, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-PrAm

Adsorbat	Temperatura							
	293 K		298 K		303 K		308 K	
<b>Fenol</b>	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
$C_i$								
3,000	1,391	0,201	1,414	0,198	1,433	0,196	1,456	0,193
2,500	1,111	0,174	1,133	0,171	1,152	0,169	1,174	0,166
2,000	0,847	0,144	0,868	0,142	0,884	0,140	0,906	0,137
1,000	0,377	0,078	0,391	0,076	0,403	0,075	0,416	0,073
<b>2,3-DMF</b>	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
3,000	1,200	0,225	1,228	0,222	1,249	0,219	1,264	0,217
2,500	0,944	0,195	0,971	0,191	0,992	0,189	1,007	0,187
2,000	0,707	0,162	0,732	0,159	0,752	0,156	0,767	0,154
1,000	0,299	0,088	0,316	0,086	0,330	0,084	0,341	0,082
<b>TMF</b>	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
3,000	0,559	0,305	0,6	0,300	0,619	0,298	0,637	0,295
2,500	0,428	0,259	0,467	0,254	0,488	0,252	0,509	0,249
2,000	0,311	0,211	0,347	0,207	0,367	0,204	0,387	0,202
1,000	0,122	0,110	0,145	0,107	0,16	0,105	0,174	0,103

Concentrațiile  $C_i$  și  $C_e$  exprimate în  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   
 Coeficienții de adsorbție  $\Gamma$ , exprimați în  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  de copolimer

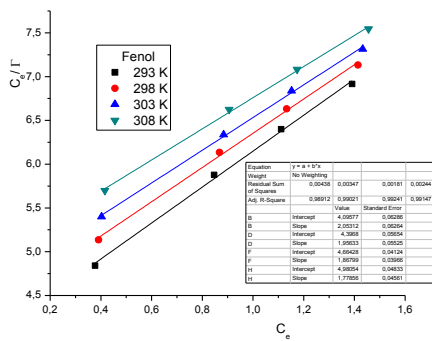


Figura 42. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

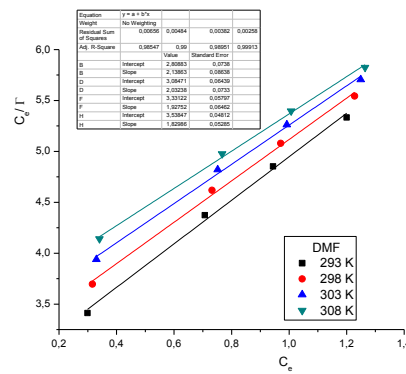


Figura 43. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

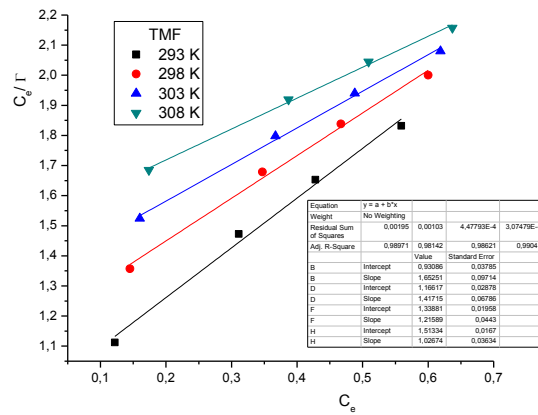


Figura 44. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

Din parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate au fost calculate valorile constantei termodinamice a echilibrului de adsorbție-desorbție și coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular,  $\Gamma_{\max}$ , la 4 temperaturi, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și respectiv TMF pe adsorbantul polimer P-AFO-n-PrAm. Rezultatele obținute sunt prezentate sintetic în Tabelul 23

### 2.2.3.2. Determinarea parametrilor termodinamici de adsorbție

Valorile parametrilor de adsorbție au fost determinate aplicând procedurile prezentate anterior (Cap. 2.1.7.) utilizând ecuația:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (47)$$

care este respectată în toate cazurile studiate, fapt reflectat de valorile practic unitare ale coeficienților de determinare. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 23 și Figurile 48-50

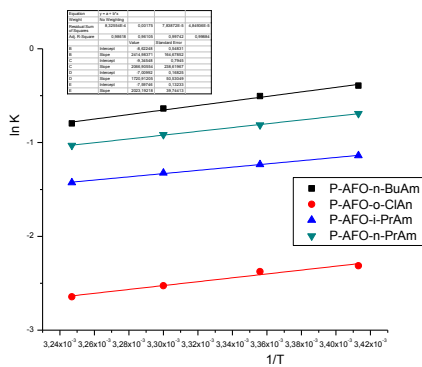


Figura 45 – Reprezentarea grafică  $\ln K = f(1/T)$  adsorbției fenolului pe adsorbanți polimeri

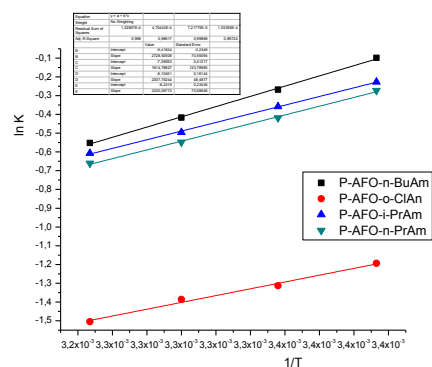


Figura 46– Reprezentarea grafică  $\ln K = f(1/T)$  în cazul adsorbției 2,3-DMF pe adsorbanți polimeri

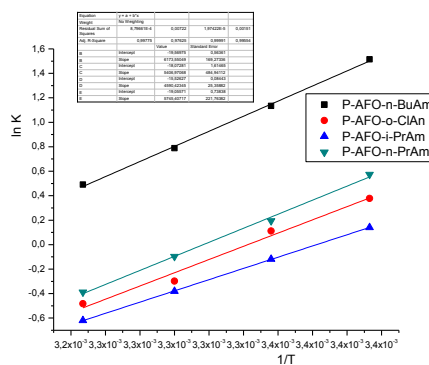


Figura 47 – Reprezentarea grafică  $\ln K = f(1/T)$  în cazul adsorbției TMF pe adsorbantii polimeri

Valorile constantei termodinamice de echilibru, a coeficientului de adsorbție la saturarea suprafeții în strat monomolecular și a parametrilor termodinamici de adsorbție



determinați prin aplicarea modelului izotermei de adsorbție Langmuir sunt prezentate în Tabelul 23.

Tabelul 23. Date calculate pe baza modelului izotermei Langmuir

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura K	K	$\Gamma_{\max}$	R <sup>2</sup>	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )
P-AFO-n-BuAm	Fenol	293	0,674	0,471	0,9875	-20,078	-71,687
		298	0,604	0,490	0,9902		
		303	0,528	0,516	0,9885		
		308	0,451	0,550	0,9887		
	2,3-DMF	293	0,907	0,472	0,9887	-22,688	-78,304
		298	0,765	0,503	0,9900		
		303	0,659	0,534	0,9922		
		308	0,576	0,565	0,9950		
	TMF	293	4,551	0,453	0,9791	-44,326	-162,703
		298	3,107	0,506	0,9839		
		303	2,199	0,572	0,9886		
		308	1,634	0,650	0,9906		
P-AFO-o-Cl-Am	Fenol	293	0,099	0,575	0,9989	-17,184	-77,698
		298	0,093	0,583	0,9991		
		303	0,080	0,627	0,9924		
		308	0,071	0,669	0,9985		
	2,3-DMF	293	0,303	0,515	0,9905	-15,088	-61,448
		298	0,269	0,549	0,9990		
		303	0,250	0,564	0,9911		
		308	0,222	0,591	0,9810		
	TMF	293	1,460	0,496	0,9825	-41,953	-150,257
		298	1,117	0,545	0,9892		
		303	0,929	0,589	0,9912		
		308	0,788	0,637	0,9903		
P-AFO-i-PrAm	Fenol	293	0,320	0,509	0,9902	-14,307	-58,280
		298	0,291	0,530	0,9878		
		303	0,266	0,552	0,9801		
		308	0,240	0,581	0,9904		
	2,3-DMF	293	0,797	0,435	0,9892	-19,186	-67,380
		298	0,699	0,455	0,9904		
		303	0,609	0,478	0,9898		
		308	0,545	0,499	0,9925		
	TMF	293	1,150	0,551	0,9865	-38,164	-144,085
		298	0,889	0,584	0,9904		
		303	0,683	0,621	0,9989		
		308	0,538	0,648	0,9896		
P-AFO-n-PrAm	Fenol	293	0,501	0,487	0,9891	-16,820	-63,165
		298	0,444	0,511	0,9902		
		303	0,400	0,535	0,9924		
		308	0,357	0,562	0,9915		
	2,3-DMF	293	0,761	0,468	0,9855	-19,372	-68,440
		298	0,658	0,492	0,9900		
		303	0,578	0,519	0,9895		
		308	0,517	0,547	0,9991		
	TMF	293	1,775	0,589	0,9897	-43,467	-158,429
		298	1,215	0,625	0,9814		
		303	0,908	0,645	0,9862		
		308	0,678	0,668	0,9904		

Valorile coeficientului de separare  $R_L$  sunt prezentate în Tabelul 24.

Tabel 24 – Valorile coeficientului de separare  $R_L$  în cazul adsorbției derivaților fenolici pe adsorbții polimeri funcționalizați cu grupări de tip aminofosfonat

Substrat adsorbit	Temp. K	$C_0$ mmoli.L <sup>-1</sup>	$R_L$ P-AFO-n-BuAm	$R_L$ P-AFO-o-Cl-An	$R_L$ P-AFO-I-PrAm	$R_L$ P-AFO-n-PrAm
Fenol	293	3,000	0,331	0,771	0,510	0,400
		2,500	0,372	0,802	0,556	0,444
		2,000	0,426	0,835	0,610	0,500
		1,000	0,597	0,910	0,758	0,666
	298	3,000	0,354	0,782	0,534	0,429
		2,500	0,397	0,811	0,579	0,474
		2,000	0,451	0,843	0,632	0,530
		1,000	0,622	0,915	0,775	0,693
	303	3,000	0,387	0,806	0,556	0,455
		2,500	0,431	0,833	0,601	0,500
		2,000	0,486	0,862	0,653	0,556
		1,000	0,654	0,926	0,790	0,714
	308	3,000	0,425	0,824	0,581	0,483
		2,500	0,470	0,849	0,625	0,528
		2,000	0,526	0,876	0,676	0,583
		1,000	0,689	0,934	0,806	0,737
2,3-DMF	293	3,000	0,269	0,524	0,295	0,305
		2,500	0,306	0,569	0,334	0,345
		2,000	0,355	0,623	0,386	0,397
		1,000	0,524	0,767	0,556	0,568
	298	3,000	0,303	0,553	0,323	0,336
		2,500	0,343	0,598	0,364	0,378
		2,000	0,395	0,650	0,417	0,432
		1,000	0,567	0,788	0,589	0,603
	303	3,000	0,336	0,571	0,354	0,366
		2,500	0,378	0,615	0,396	0,409
		2,000	0,431	0,667	0,451	0,464
		1,000	0,603	0,800	0,622	0,634
	308	3,000	0,367	0,600	0,380	0,392
		2,500	0,410	0,643	0,423	0,436
		2,000	0,465	0,693	0,478	0,492
		1,000	0,635	0,818	0,647	0,659
TMF	293	3,000	0,068	0,186	0,225	0,158
		2,500	0,081	0,215	0,258	0,184
		2,000	0,099	0,255	0,303	0,220
		1,000	0,180	0,407	0,465	0,360
	298	3,000	0,097	0,230	0,273	0,215
		2,500	0,114	0,264	0,310	0,248
		2,000	0,139	0,309	0,360	0,292
		1,000	0,243	0,472	0,529	0,451
	303	3,000	0,132	0,264	0,328	0,269
		2,500	0,154	0,301	0,369	0,306
		2,000	0,185	0,350	0,423	0,355
		1,000	0,313	0,518	0,594	0,524
	308	3,000	0,169	0,297	0,383	0,330
		2,500	0,197	0,337	0,426	0,371
		2,000	0,234	0,388	0,482	0,424
		1,000	0,380	0,559	0,650	0,596

Prin analiza datelor prezentate în tabelul 24 se constată faptul că valorile coeficientului de separare sunt cuprinse în toate cazurile între 0 și 1 ceea ce semnifică o adsorbție favorabilă a derivaților fenolici pe suporturile polimerice studiate.

### 2.2.3.3. Izotermele de adsorbție Freundlich

Se reprezintă grafic forma liniarizată a izotermei Freundlich pentru procesul de adsorbție a fenolului, 2,3-DMF și TMF din soluții apoase pe copolimerii funcționalizați P-AFO-n-BuAm, P-AFO-i-PrAm, P-AFO-n-PrAm și P-AFO-o-Cl-An la 4 temperaturi: 293 K, 298 K, 303 K și 308 K:

$$\ln a = \ln \alpha + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (49)$$

Tabel 25. Valoarea parametrilor necesari reprezentării grafice a izotermei Freundlich în cazul adsorbției fenolului pe copolimerii funcționalizați cu grupări aminofosfonat

P-AFO-n-BuAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	0,230	-1,523	0,247	-1,537	0,268	-1,551	0,290	-1,570
2,500	-0,005	-1,671	0,016	-1,682	0,040	-1,704	0,069	-1,720
2,000	-0,288	-1,858	-0,263	-1,871	-0,233	-1,890	-0,200	-1,911
1,000	-1,133	-2,465	-1,094	-2,489	-1,047	-2,513	-0,997	-2,538
P-AFO-o-Cl-An	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmo.,L <sup>-1</sup> ]								
3,000	0,330	-1,604	0,346	-1,619	0,360	-1,630	0,376	-1,645
2,500	0,105	-1,749	0,125	-1,766	0,141	-1,778	0,160	-1,796
2,000	-0,166	-1,938	-0,142	-1,952	-0,123	-1,966	-0,099	-1,988
1,000	-0,976	-2,551	-0,939	-2,577	-0,909	-2,590	-0,877	-2,617
P-AFO-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmo.,L <sup>-1</sup> ]								
3,000	0,779	-2,273	0,790	-2,303	0,803	-2,343	0,812	-2,375
2,500	0,588	-2,442	0,600	-2,465	0,614	-2,501	0,624	-2,538
2,000	0,356	-2,631	0,369	-2,674	0,384	-2,703	0,395	-2,733
1,000	-0,357	-3,270	-0,342	-3,324	-0,324	-3,352	-0,312	-3,381
P-AFO-n-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	0,477	-1,749	0,489	-1,766	0,500	-1,778	0,511	-1,790
2,500	0,265	-1,897	0,280	-1,917	0,292	-1,931	0,305	-1,945
2,000	0,009	-2,087	0,027	-2,104	0,042	-2,120	0,056	-2,137
1,000	-0,759	-2,703	-0,736	-2,733	-0,715	-2,749	-0,693	-2,765

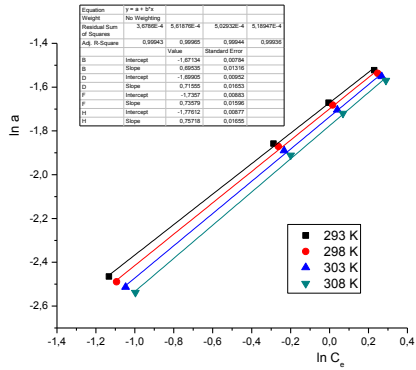


Figura 48. Izotermele de adsorbție Freundlich la adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-n-BuAm

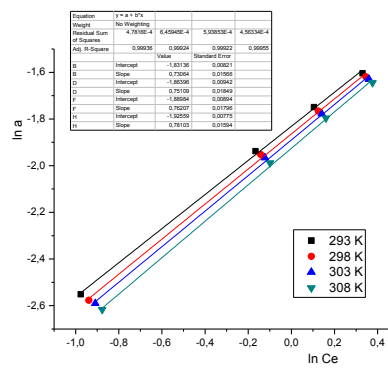


Figura 49. Izotermele de adsorbție Freundlich la adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An

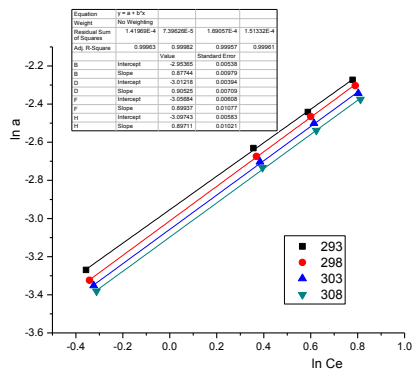


Figura 50. Izotermele de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

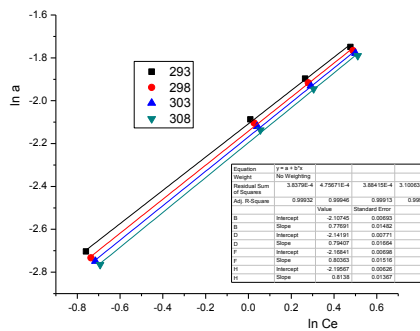


Figura 51. Izotermele de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

Tabel 26. Valoarea parametrilor necesari reprezentării grafice a izotermei Freundlich în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerii funcționaliizați cu grupări aminofosfonat

P-AFO-n-BuAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
3,000	0,093	-1,435	0,118	-1,452	0,137	-1,461	0,156	-1,474
2,500	-0,153	-1,585	-0,122	-1,599	-0,098	-1,614	-0,074	-1,630
2,000	-0,451	-1,772	-0,412	-1,790	-0,380	-1,802	-0,351	-1,820
1,000	-1,336	-2,386	-1,269	-2,408	-1,217	-2,430	-1,171	-2,453
P-AFO-o-Cl-An	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
3,000	0,182	-1,492	0,205	-1,505	0,222	-1,519	0,234	-1,528
2,500	-0,058	-1,635	-0,029	-1,655	-0,008	-1,666	0,007	-1,677
2,000	-0,347	-1,820	-0,312	-1,839	-0,285	-1,858	-0,265	-1,871
1,000	-1,207	-2,430	-1,152	-2,453	-1,109	-2,477	-1,076	-2,501
P-AFO-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
3,000	0,489	-1,766	0,500	-1,778	0,511	-1,790	0,531	-1,814
2,500	0,278	-1,917	0,292	-1,931	0,305	-1,945	0,327	-1,973
2,000	0,025	-2,104	0,040	-2,120	0,055	-2,137	0,081	-2,163
1,000	-0,740	-2,733	-0,715	-2,749	-0,697	-2,765	-0,666	-2,797
P-AFO-n-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
3,000	0,222	-1,519	0,241	-1,532	0,261	-1,546	0,277	-1,561
2,500	-0,020	-1,661	0,005	-1,677	0,030	-1,693	0,049	-1,709
2,000	-0,312	-1,839	-0,281	-1,858	-0,250	-1,877	-0,226	-1,897
1,000	-1,181	-2,442	-1,130	-2,465	-1,082	-2,489	-1,044	-2,513

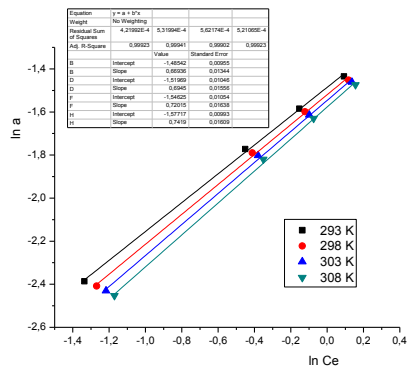


Figura 52. Izotermele de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-BuAm

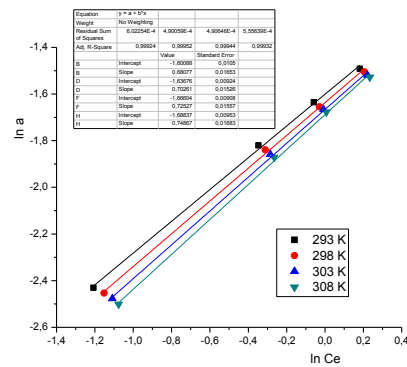


Figura 53. Izotermele de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An

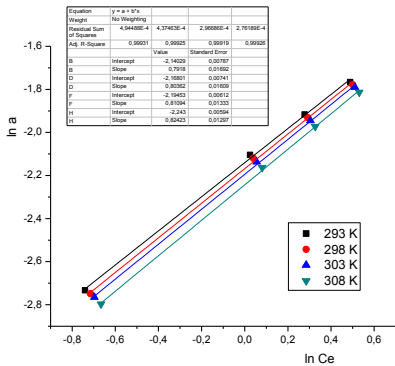


Figura 54. Izotermele de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

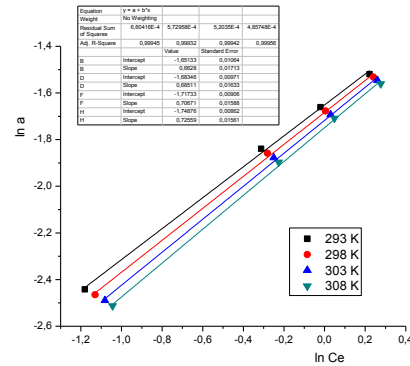


Figura 55. Izotermele de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

Tabel 27. Valoarea parametrilor necesari reprezentării grafice a izotermei Freundlich în cazul adsorbției TMF pe copolimerii funcționaliizați cu grupări aminofosfonat

P-AFO-n-BuAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a
C <sub>i</sub> [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	-0,755	-1,152	-0,701	-1,162	-0,652	-1,171	-0,618	-1,178
2,500	-1,076	-1,309	-0,997	-1,324	-0,931	-1,336	-0,879	-1,343
2,000	-1,465	-1,510	-1,355	-1,523	-1,262	-1,537	-1,191	-1,551
1,000	-2,659	-2,154	-2,419	-2,172	-2,235	-2,189	-2,104	-2,207
P-AFO-o-Cl-An	293 K		298 K		303 K		308 K	
	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a
C <sub>i</sub> [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	-0,582	-1,187	-0,511	-1,204	-0,480	-1,211	-0,451	-1,221
2,500	-0,849	-1,351	-0,761	-1,370	-0,717	-1,378	-0,675	-1,390
2,000	-1,168	-1,556	-1,058	-1,575	-1,002	-1,590	-0,949	-1,599
1,000	-2,104	-2,207	-1,931	-2,235	-1,833	-2,254	-1,749	-2,273
P-AFO-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a
C <sub>i</sub> [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	-0,205	-1,298	-0,161	-1,313	-0,137	-1,324	-0,120	-1,332
2,500	-0,472	-1,448	-0,414	-1,470	-0,381	-1,483	-0,360	-1,492
2,000	-0,792	-1,645	-0,719	-1,666	-0,679	-1,677	-0,646	-1,687
1,000	-1,743	-2,273	-1,619	-2,303	-1,546	-2,323	-1,492	-2,333
P-AFO-n-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a	ln C <sub>e</sub>	ln a
C <sub>i</sub> [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	-0,378	-1,241	-0,340	-1,252	-0,307	-1,262	-0,277	-1,273
2,500	-0,629	-1,402	-0,578	-1,419	-0,536	-1,431	-0,499	-1,440
2,000	-0,929	-1,604	-0,865	-1,625	-0,812	-1,635	-0,766	-1,650
1,000	-1,808	-2,254	-1,709	-2,283	-1,625	-2,303	-1,556	-2,313

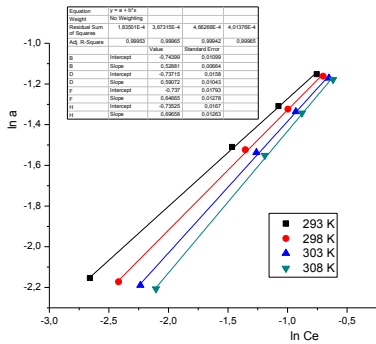


Figura 52. Izotermele de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției TMF pe copolimerul P-AFO-n-BuAm

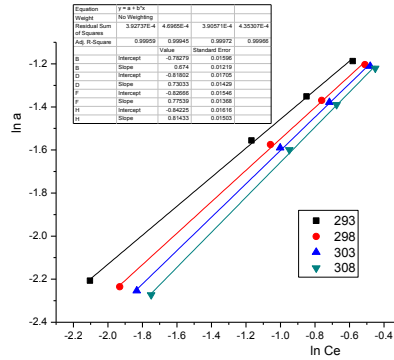


Figura 53. Izotermele de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției TMF pe copolimerul P-AFO-o-Cl-Am

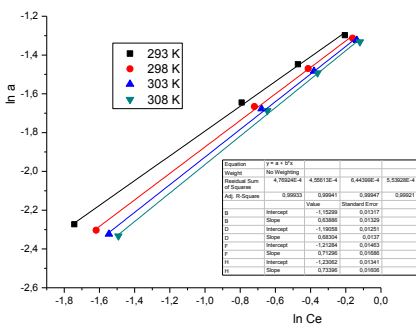


Figura 58. Izotermele de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției TMF pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

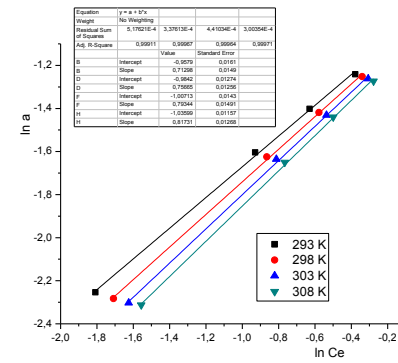


Figura 59. Izotermele de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției TMF pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

Valorile parametrilor  $\alpha$  și respectiv  $1/n$  calculate pe baza izotermei Freundlich sunt prezentate în Tabelul 28.

Tabelul 28. Valori calculate pe baza modelului izotermei Freundlich

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura, K	$\alpha$	$1/n$	$R^2$
P-AFO-n-BuAm	Fenol	293	0,188	0,695	0,9994
		298	0,183	0,715	0,9997
		303	0,176	0,736	0,9994
		308	0,169	0,757	0,9994
	2,3-DMF	293	0,226	0,669	0,9992
		298	0,219	0,694	0,9994
		303	0,213	0,720	0,9990
		308	0,206	0,742	0,9992
	TMF	293	0,475	0,529	0,9995
		298	0,478	0,591	0,9997
		303	0,479	0,647	0,9994
		308	0,480	0,697	0,9997
P-AFO-o-Cl-An	Fenol	293	0,160	0,730	0,9994
		298	0,155	0,751	0,9992
		303	0,151	0,762	0,9992
		308	0,146	0,781	0,9996
	2,3-DMF	293	0,202	0,681	0,9992
		298	0,195	0,703	0,9995
		303	0,189	0,725	0,9994
		308	0,185	0,749	0,9993
	TMF	293	0,457	0,674	0,9996
		298	0,441	0,730	0,9995
		303	0,438	0,775	0,9997
		308	0,431	0,814	0,9997
P-AFO-i-PrAm	Fenol	293	0,052	0,877	0,9996
		298	0,049	0,905	0,9998
		303	0,047	0,899	0,9996
		308	0,045	0,897	0,9996
	2,3-DMF	293	0,118	0,792	0,9993
		298	0,114	0,804	0,9993
		303	0,111	0,811	0,9992
		308	0,106	0,824	0,9993
	TMF	293	0,316	0,639	0,9993
		298	0,304	0,683	0,9994
		303	0,297	0,713	0,9995
		308	0,292	0,734	0,9992
P-AFO-n-PrAm	Fenol	293	0,121	0,777	0,9993
		298	0,117	0,794	0,9995
		303	0,114	0,803	0,9991
		308	0,111	0,814	0,9992
	2,3-DMF	293	0,192	0,663	0,9995
		298	0,186	0,685	0,9993
		303	0,180	0,707	0,9994
		308	0,174	0,726	0,9996
	TMF	293	0,384	0,713	0,9991
		298	0,374	0,757	0,9997
		303	0,365	0,793	0,9996
		308	0,355	0,817	0,9997

Valorile coeficienților de determinare, practice unitare, indică faptul că procesul de adsorbție este descris cu maximă acuratețe de izoterma Freundlich.



### 2.2.3.4. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson

Pentru calculul parametrilor din izoterma Redlich-Peterson se reprezintă grafic forma liniarizată a izotermei (ecuația 41):

$$\ln\left(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1\right) = \beta \ln C_e + \ln \alpha$$

Tabel 29. Date necesare pentru reprezentarea izotermei Redlich-Peterson în cazul adsorbției fenolului pe copolimeri funcționalizați cu grupări aminofosfonat

P-AFO-n-BuAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,230	-0,004	0,247	-0,093	0,268	-0,181	0,290	-0,280
2,500	-0,005	-0,193	0,016	-0,277	0,040	-0,363	0,069	-0,451
2,000	-0,288	-0,422	-0,263	-0,504	-0,233	-0,584	-0,200	-0,664
1,000	-1,133	-1,169	-1,094	-1,225	-1,047	-1,255	-0,997	-1,283
P-AFO-o-Cl-An	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,330	-0,103	0,346	-0,183	0,360	-0,251	0,376	-0,328
2,500	0,105	-0,275	0,125	-0,351	0,141	-0,413	0,160	-0,486
2,000	-0,166	-0,484	-0,142	-0,551	-0,123	-0,616	-0,099	-0,672
1,000	-0,976	-1,105	-0,939	-1,139	-0,909	-1,164	-0,877	-1,206
P-AFO-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,779	-1,295	0,790	-1,337	0,803	-1,451	0,812	-1,578
2,500	0,588	-1,441	0,600	-1,490	0,614	-1,601	0,624	-1,730
2,000	0,356	-1,618	0,369	-1,660	0,384	-1,772	0,395	-1,895
1,000	-0,357	-2,120	-0,342	-2,151	-0,324	-2,238	-0,312	-2,380
P-AFO-n-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,477	-0,472	0,489	-0,545	0,500	-0,597	0,511	-0,672
2,500	0,265	-0,646	0,280	-0,708	0,292	-0,761	0,305	-0,834
2,000	0,009	-0,855	0,027	-0,912	0,042	-0,951	0,056	-1,031
1,000	-0,759	-1,463	-0,736	-1,510	-0,715	-1,527	-0,693	-1,570

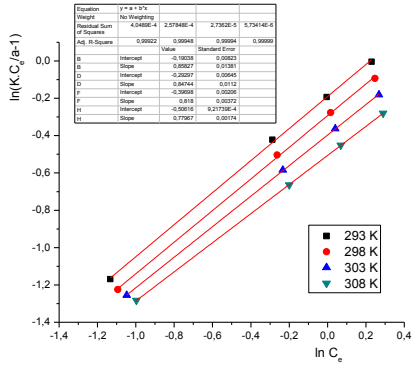


Figura 60. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-n-BuAm

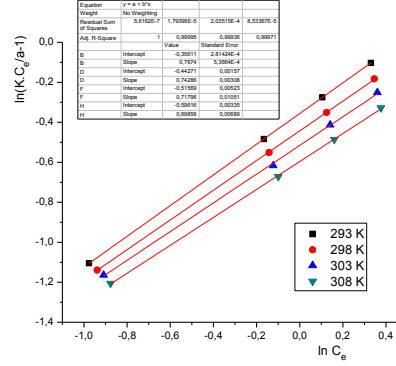


Figura 61. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-α-Cl-An

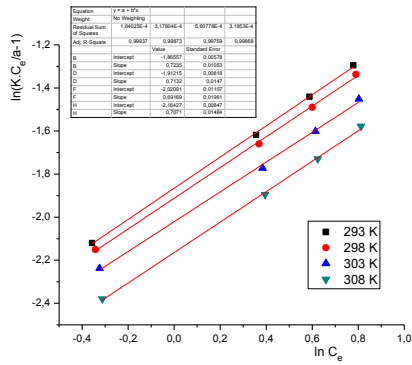


Figura 62. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

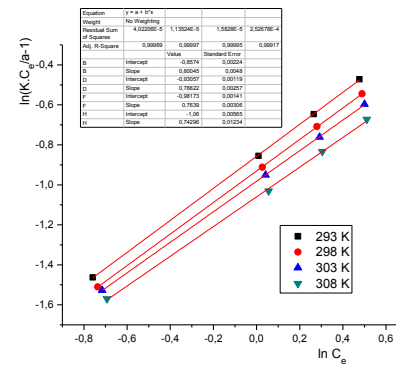


Figura 63. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

Tabel 30. Date necesare pentru reprezentarea izotermei Redlich-Peterson în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimeri funcționalizați cu grupări aminofosfonat

P-AFO-n-BuAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,093	0,432	0,118	0,302	0,137	0,210	0,156	0,127
2,500	-0,153	0,262	-0,122	0,138	-0,098	0,053	-0,074	-0,023
2,000	-0,451	0,055	-0,412	-0,062	-0,380	-0,133	-0,351	-0,203
1,000	-1,336	-0,562	-1,269	-0,631	-1,217	-0,660	-1,171	-0,688
P-AFO-o-Cl-An	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,182	0,329	0,205	0,246	0,222	0,165	0,234	0,082
2,500	-0,058	0,161	-0,029	0,084	-0,008	0,010	0,007	-0,071
2,000	-0,347	-0,041	-0,312	-0,107	-0,285	-0,173	-0,265	-0,246
1,000	-1,207	-0,637	-1,152	-0,656	-1,109	-0,683	-1,076	-0,730
P-AFO-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,489	-0,362	0,500	-0,446	0,511	-0,493	0,531	-0,563
2,500	0,278	-0,518	0,292	-0,598	0,305	-0,641	0,327	-0,702
2,000	0,025	-0,699	0,040	-0,779	0,055	-0,813	0,081	-0,867
1,000	-0,740	-1,208	-0,715	-1,251	-0,697	-1,281	-0,666	-1,313
P-AFO-n-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,222	0,437	0,241	0,357	0,261	0,272	0,277	0,206
2,500	-0,020	0,267	0,005	0,195	0,030	0,117	0,049	0,055
2,000	-0,312	0,062	-0,281	-0,001	-0,250	-0,068	-0,226	-0,122
1,000	-1,181	-0,538	-1,130	-0,558	-1,082	-0,589	-1,044	-0,611

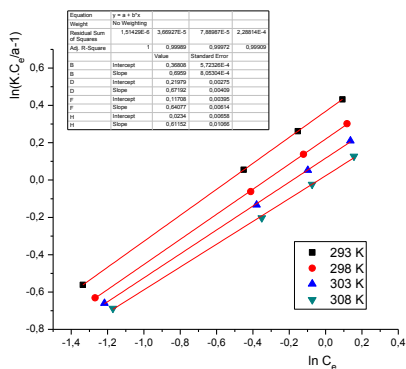


Figura 63. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-BuAm

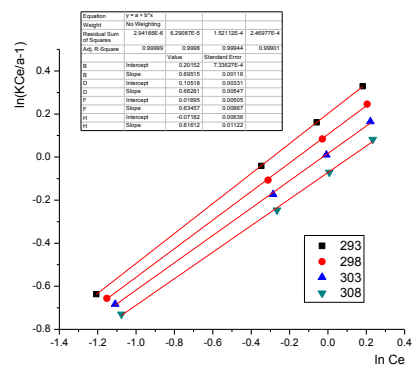


Figura 64. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An

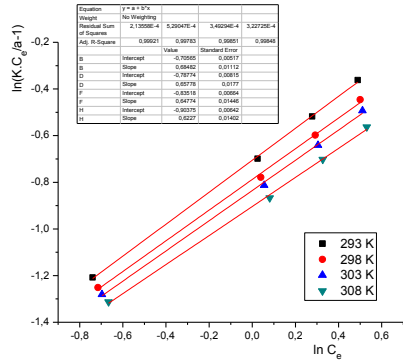


Figura 65. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

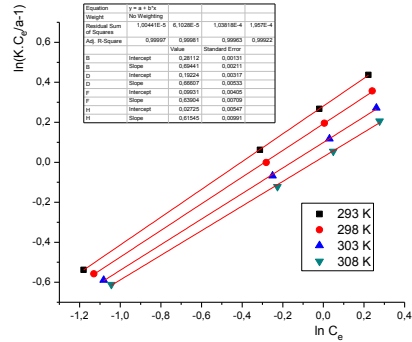


Figura 66. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

Tabel 31. Date necesare pentru reprezentarea izotermei Redlich-Peterson în cazul adsorbției TMF pe copolimeri funcționalizați cu grupări aminofosfonat

P-AFO-n-BuAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	-0,755	1,597	-0,701	1,344	-0,652	1,138	-0,618	0,972
2,500	-1,076	1,399	-0,997	1,171	-0,931	0,981	-0,879	0,838
2,000	-1,465	1,155	-1,355	0,961	-1,262	0,802	-1,191	0,684
1,000	-2,659	0,341	-2,419	0,325	-2,235	0,299	-2,104	0,272
P-AFO-o-Cl-An	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	-0,582	0,387	-0,511	0,182	-0,480	0,007	-0,451	-0,152
2,500	-0,849	0,208	-0,761	0,021	-0,717	-0,136	-0,675	-0,271
2,000	-1,168	-0,011	-1,058	-0,166	-1,002	-0,308	-0,949	-0,424
1,000	-2,104	-0,692	-1,931	-0,708	-1,833	-0,754	-1,749	-0,793
P-AFO-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	-0,205	1,246	-0,161	1,116	-0,137	1,033	-0,120	0,961
2,500	-0,472	1,096	-0,414	0,985	-0,381	0,914	-0,360	0,848
2,000	-0,792	0,922	-0,719	0,830	-0,679	0,769	-0,646	0,721
1,000	-1,743	0,435	-1,619	0,423	-1,546	0,416	-1,492	0,405
P-AFO-n-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	-0,378	0,101	-0,340	-0,042	-0,307	-0,179	-0,277	-0,351
2,500	-0,629	-0,073	-0,578	-0,197	-0,536	-0,321	-0,499	-0,484
2,000	-0,929	-0,285	-0,865	-0,388	-0,812	-0,492	-0,766	-0,641
1,000	-1,808	-0,924	-1,709	-0,938	-1,625	-0,953	-1,556	-1,056

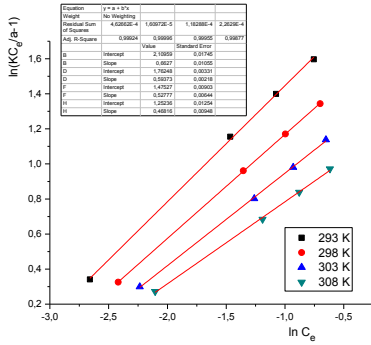


Figura 67. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-BuAm

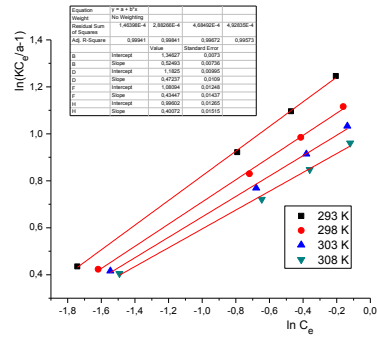


Figura 68. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-o-CI-An

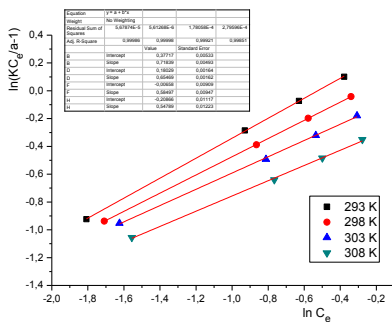


Figura 69. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-i-PrAm

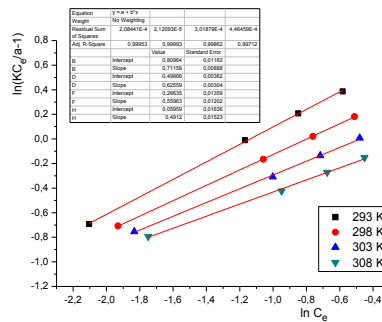


Figura 70. Izotermele de adsorbție Redlich-Peterson la adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-PrAm

Valorile parametrilor  $\alpha$ ,  $\beta$  și respectiv  $K_{RP}$  calculați pe baza izotermei Redlich-Peterson sunt prezentate în Tabelul 32.

Tabelul 32. Valorile parametrilor  $\alpha$ ,  $\beta$  și  $K_{RP}$  calculați pe baza izotermei Redlich-Peterson

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura K	$\alpha$	$\beta$	$K_{RP}$	$R^2$
P-AFO-n-BuAm	Fenol	293	0,827	0,858	0,345	0,9992
		298	0,746	0,847	0,321	0,9995
		303	0,672	0,818	0,297	0,9999
		308	0,603	0,780	0,273	0,9999
	2,3-DMF	293	1,445	0,696	0,550	1,0000
		298	1,246	0,671	0,490	0,9999
		303	1,124	0,641	0,451	0,9997
	TMF	308	1,024	0,612	0,418	0,9991
		293	8,245	0,663	3,996	0,9992
		298	5,827	0,594	3,050	0,9999
		303	4,372	0,528	2,450	0,9996
	P-AFO-o-Cl-An	Fenol	308	3,499	0,468	2,080
293			0,700	0,767	0,275	0,9999
298			0,642	0,743	0,257	0,9999
303			0,597	0,718	0,243	0,9994
2,3-DMF		308	0,551	0,699	0,228	0,9997
		293	1,223	0,695	0,448	0,9999
		298	1,109	0,663	0,411	0,9998
TMF		303	1,017	0,635	0,382	0,9994
		308	0,931	0,616	0,358	0,9990
		293	2,247	0,711	1,350	0,9995
		298	1,647	0,626	1,120	0,9999
P-AFO-i-PrAm		Fenol	303	1,305	0,560	0,965
	308		1,061	0,491	0,862	0,9971
	293		0,155	0,724	0,060	0,9994
	298		0,148	0,713	0,057	0,9987
	2,3-DMF	303	0,133	0,707	0,053	0,9976
		308	0,115	0,692	0,050	0,9987
		293	0,494	0,685	0,178	0,9992
	TMF	298	0,455	0,658	0,168	0,9978
		303	0,434	0,648	0,161	0,9985
		308	0,405	0,623	0,150	0,9985
		293	3,843	0,525	1,500	0,9994
	P-AFO-n-PrAm	Fenol	298	3,261	0,472	1,279
303			2,948	0,434	1,162	0,9967
308			2,707	0,401	1,076	0,9957
293			0,424	0,800	0,175	0,9999
2,3-DMF		298	0,394	0,788	0,166	0,9999
		303	0,375	0,764	0,159	0,9999
		308	0,346	0,742	0,151	0,9992
TMF		293	1,325	0,694	0,447	0,9999
		298	1,212	0,666	0,412	0,9998
		303	1,104	0,639	0,379	0,9996
		308	1,028	0,615	0,355	0,9992
Fenol		293	1,458	0,718	0,950	0,9999
	298	1,197	0,654	0,787	0,9999	
	303	0,993	0,584	0,700	0,9992	
	308	0,812	0,547	0,630	0,9985	

Se constată că datele experimentale respectă cu mare acuratețe modelul izotermei Redlich-Peterson, valorile coeficienților de determinare fiind foarte apropiate de unitate.

## 2.2.4. Studiul cinetic al adsorbției fenolului, 2,3-DMF și TMF pe copolimerii funcționalizați P-AFO-n-BuAm, P-AFO-o-Cl-An, P-AFO-i-PrAm și P-AFO-n-PrAm

### 2.2.4.1. Cinetica de pseudo-ordin 1

Parametrii cinetici pentru cinetica de pseudo-ordin 1 au fost determinați utilizând ecuația cinetică Lagergren [78, 209]:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (42)$$

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-n-BuAm se folosesc datele din Tabelul 6

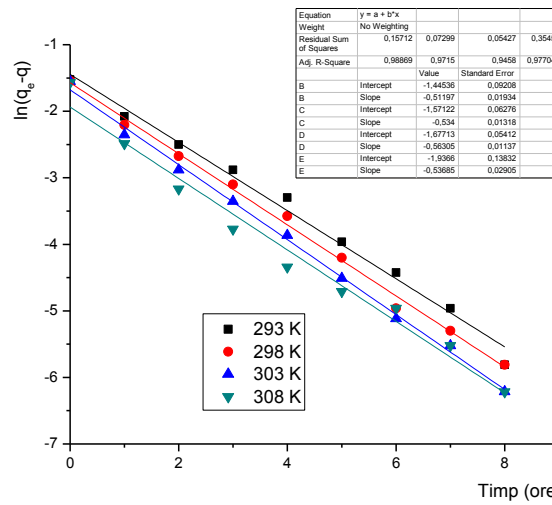


Figura 72 - Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-BuAm

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An se folosesc datele din Tabelul 7

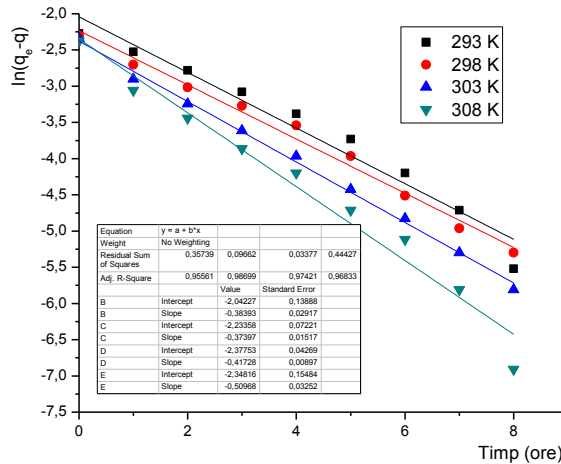


Figura 73 - Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-AFO-o-Cl-An

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-i-PrAm se folosesc datele din Tabelul 8

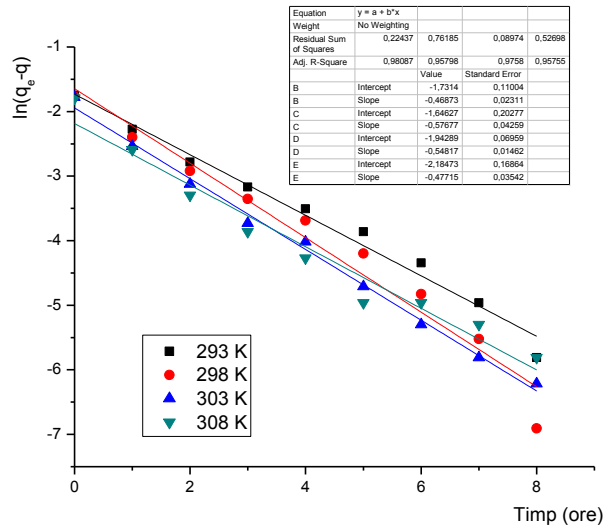


Figura 74 - Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-AFO-i-PrAm

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-n-PrAm se folosesc datele din Tabelul 9

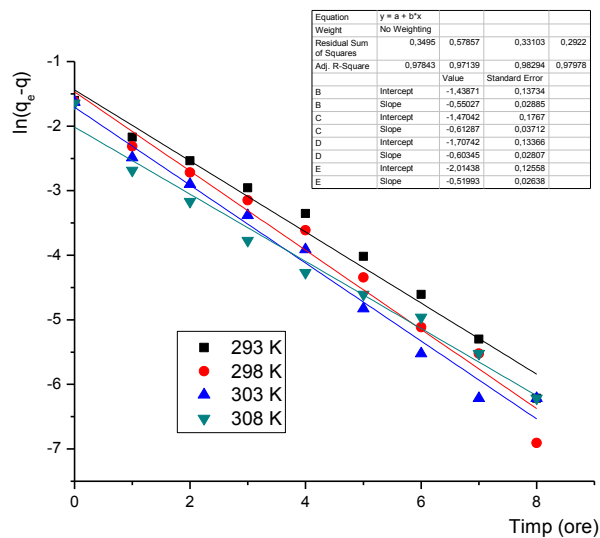


Figura 75 - Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-PrAm



Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-BuAm se folosesc datele din Tabelul 10

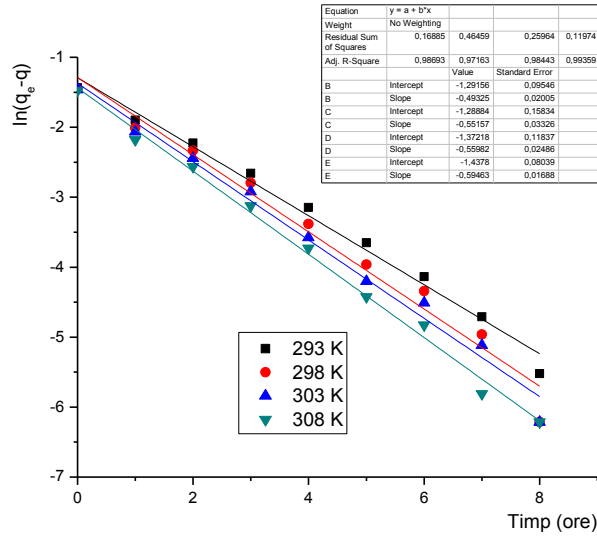


Figura 76 - Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-BuAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An se folosesc datele din Tabelul 11

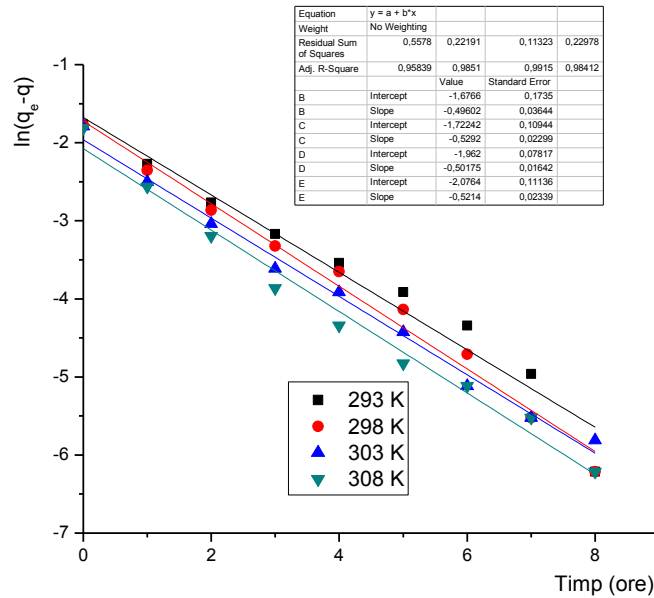


Figura 77 - Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-o-Cl-An

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-i-PrAm se folosesc datele din Tabelul 12

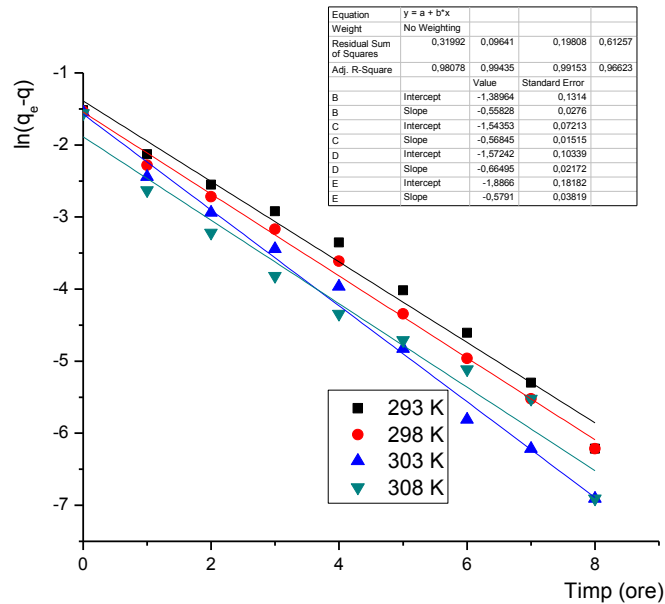


Figura 78 - Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-i-PrAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-PrAm se folosesc datele din Tabelul 13

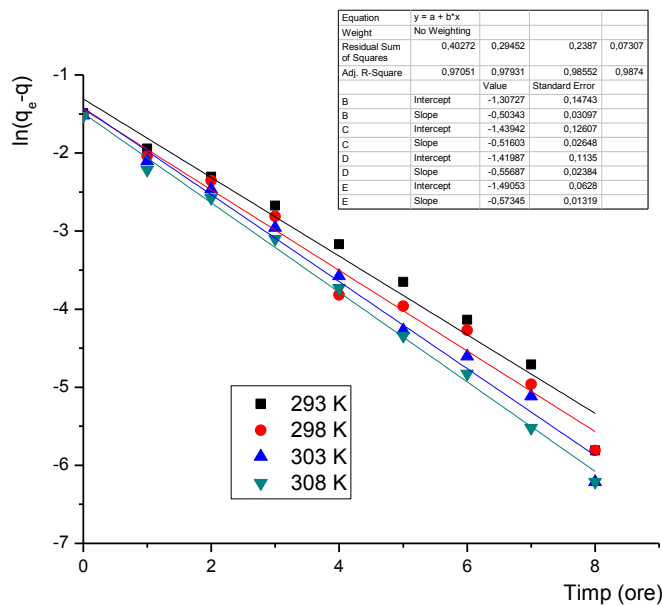


Figura 79 - Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-PrAm

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-AFO-n-BuAm se folosesc datele din Tabelul 14

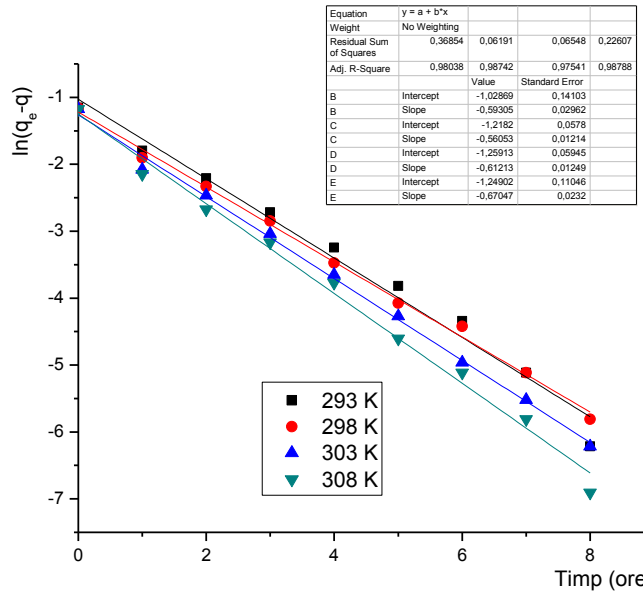


Figura 80 - Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-BuAm  
 Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An se folosesc datele din Tabelul 15

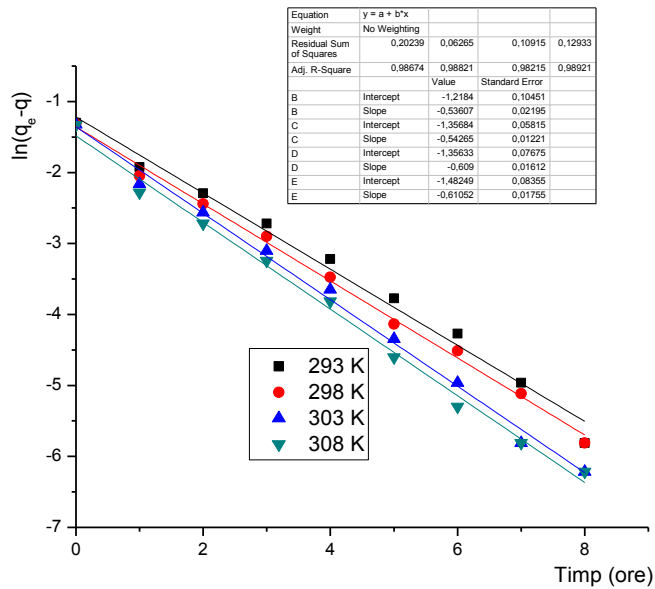


Figura 81 - Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-o-Cl-An

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-AFO-i-PrAm se folosesc datele din Tabelul 16

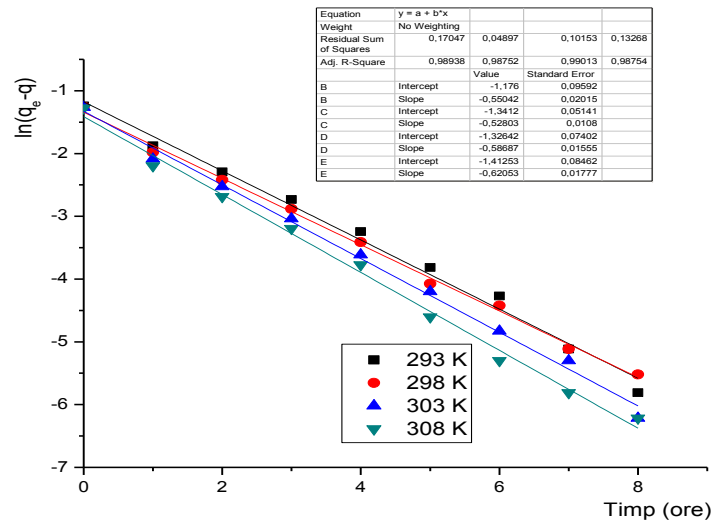


Figura 82. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-i-PrAm

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-AFO-n-PrAm se folosesc datele din Tabelul 17

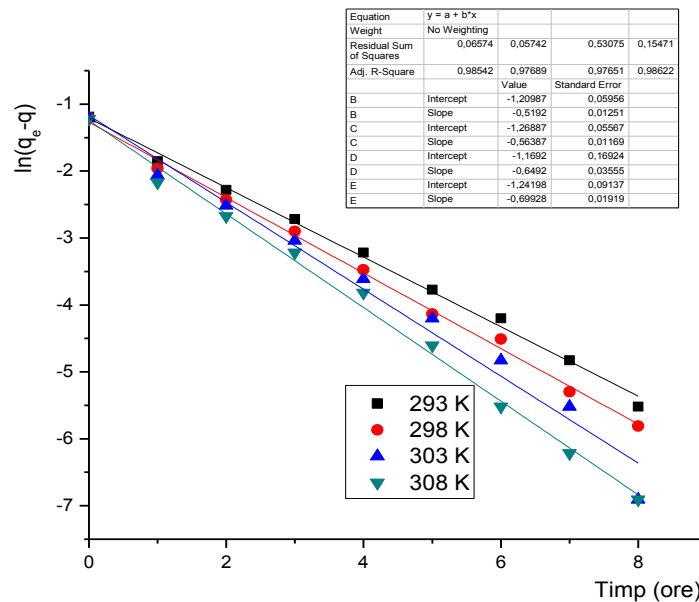


Figura 83. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-PrAm

Tabelul 33. Parametri cinetici calculați pentru modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 1, ecuația Lagergren

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura, K	$k_1$ , [h <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
P-AFO-n-BuAm	Fenol	293	0,512	0,9887
		298	0,534	0,9715
		303	0,563	0,9458
		308	0,584	0,9770
	2,3-DMF	293	0,493	0,9869
		298	0,551	0,9716
		303	0,560	0,9844
		308	0,594	0,9936
	TMF	293	0,593	0,9804
		298	0,560	0,9874
		303	0,612	0,9754
		308	0,670	0,9879
P-AFO-o-Cl-An	Fenol	293	0,383	0,9556
		298	0,373	0,9870
		303	0,417	0,9742
		308	0,509	0,9683
	2,3-DMF	293	0,496	0,9584
		298	0,529	0,9851
		303	0,501	0,9915
		308	5,521	0,9841
	TMF	293	0,536	0,9867
		298	0,542	0,9882
		303	0,609	0,9821
		308	0,611	0,9892
P-AFO-i-PrAm	Fenol	293	0,469	0,9809
		298	0,576	0,9580
		303	0,548	0,9758
		308	0,477	0,9575
	2,3-DMF	293	0,558	0,9808
		298	0,568	0,9943
		303	0,665	0,9915
		308	0,579	0,9662
	TMF	293	0,550	0,9894
		298	0,528	0,9875
		303	0,587	0,9901
		308	0,621	0,9875
P-AFO-n-PrAm	Fenol	293	0,550	0,9784
		298	0,613	0,9714
		303	0,613	0,9829
		308	0,520	0,9798
	2,3-DMF	293	0,503	0,9705
		298	0,516	0,9793
		303	0,556	0,9855
		308	0,573	0,9874
	TMF	293	0,519	0,9854
		298	0,563	0,9769
		303	0,649	0,9765
		308	0,699	0,9862

Din datele prezentate în Tabelul 33 rezultă faptul că modelul cinetic al reacțiilor de pseudo-ordin 1 (ecuațiile cinetice Lagergren) nu descrie suficient de exact procesul de adsorbție, fapt reflectat de valorile coeficienților de determinare.

### 2.2.4.2. Cinetica de pseudo-ordin 2

Ecuția Ho și McKay pentru cinetica de pseudo-ordin 2:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (43)$$

unde:  $t$ – timpul

$q$  – capacitatea de adsorbție la timpul  $t$  [mmol g<sup>-1</sup>]

$q_e$ – capacitatea de adsorbție la stabilirea echilibrului [mmol g<sup>-1</sup>]

$k_2$  – constanta de viteză a procesului de adsorbție [h<sup>-1</sup> L mmol<sup>-1</sup>]

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-n-BuAm se folosesc datele din Tabelul 6

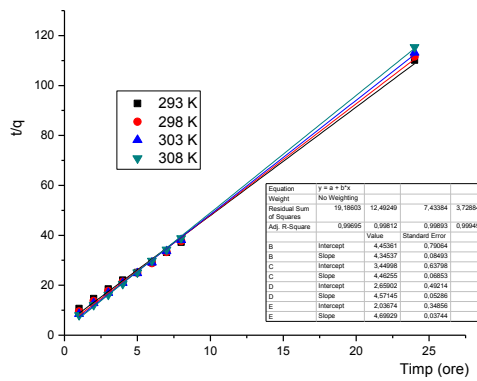


Figura 84. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-BuAm

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An se folosesc datele din Tabelul 7

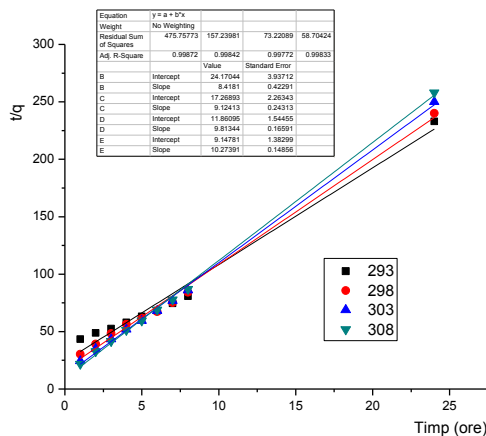


Figura 85. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-AFO-o-Cl-An

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-i-PrAm se folosesc date din Tabelul 8

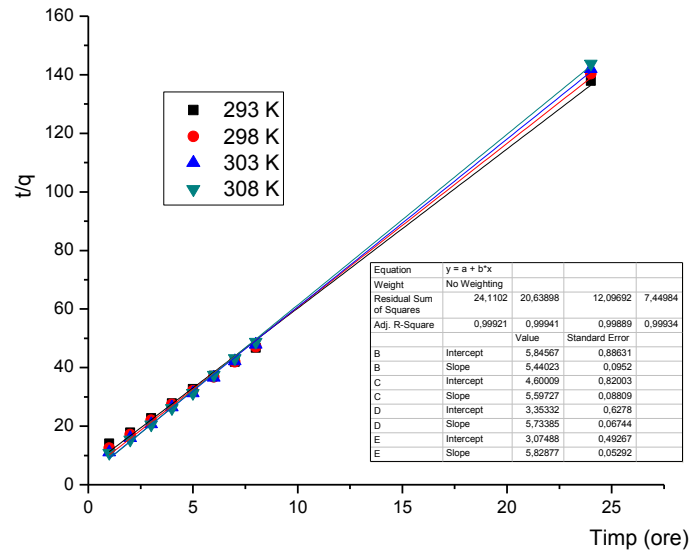


Figura 86. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-AFO-i-PrAm  
Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-AFO-n-PrAm se folosesc date din Tabelul 9

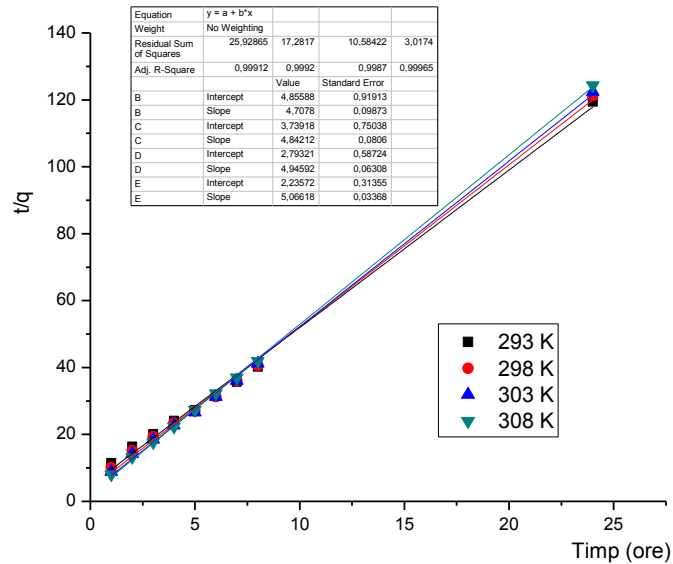


Figura 87. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-PrAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-BuAm se folosesc date din Tabelul 10

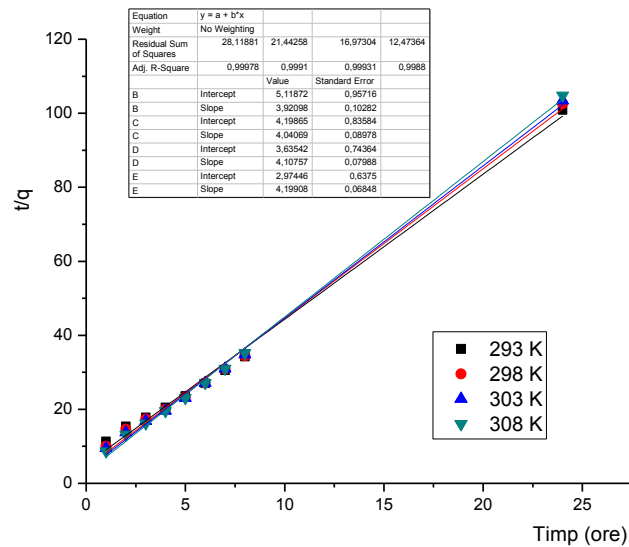


Figura 88. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-BuAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An se folosesc date din Tabelul 11

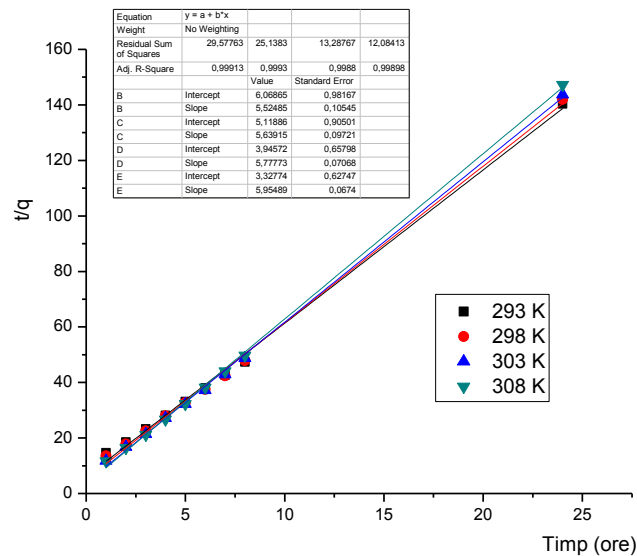


Figura 89. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-o-Cl-An



Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-i-PrAm se folosesc date din Tabelul 12

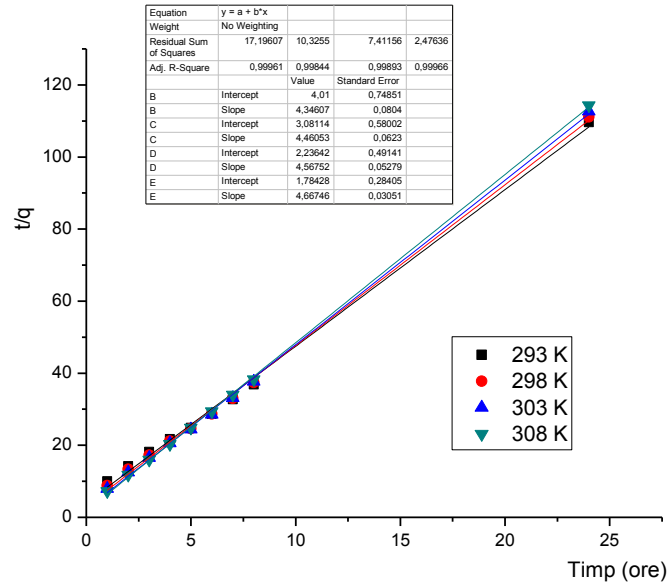


Figura 90. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-i-PrAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-AFO-n-PrAm se folosesc date din Tabelul 13

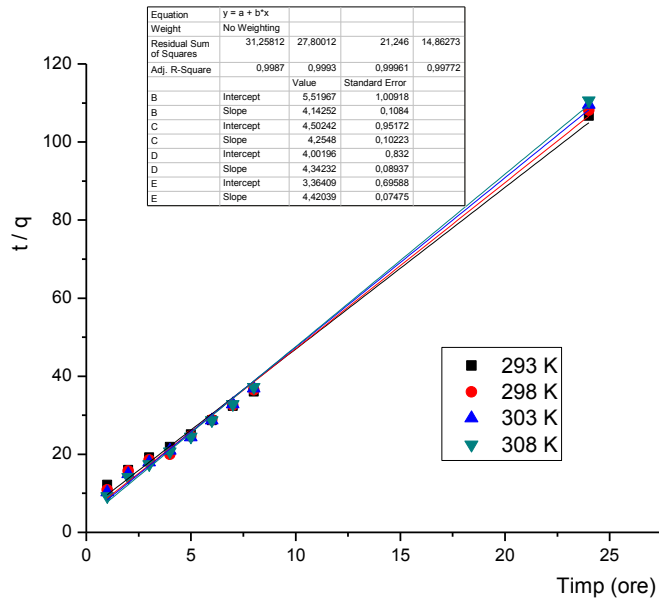


Figura 91. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-PrAm

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-AFO-n-BuAm se folosesc date din Tabelul 14

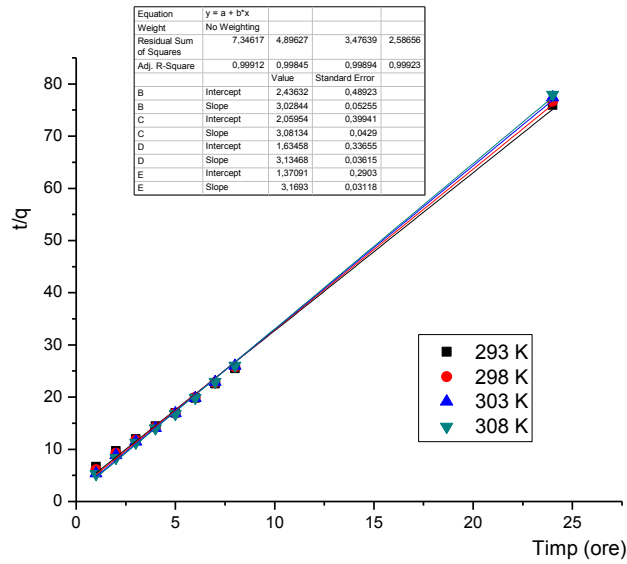


Figura 92 Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-BuAm.

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-AFO-o-Cl-An se folosesc date din Tabelul 15

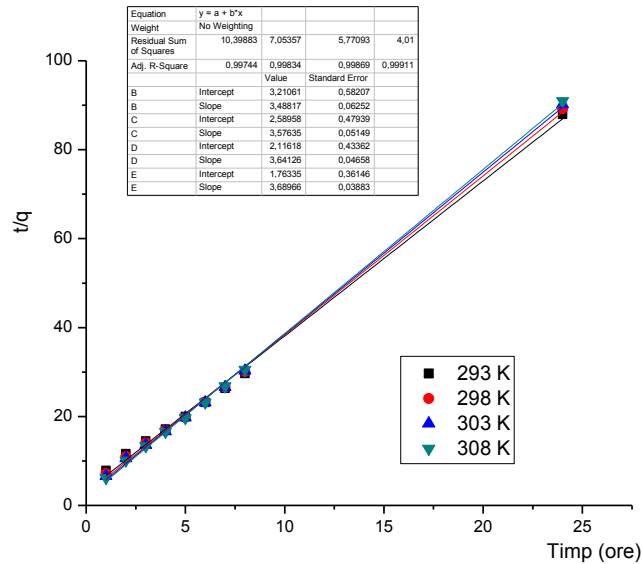


Figura 93. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-o-Cl-An.

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-AFO-i-PrAm se folosesc date din Tabelul 16

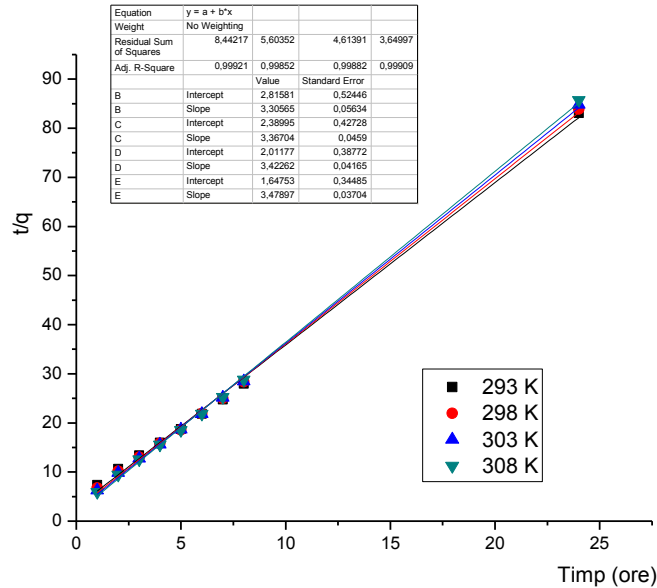


Figura 94. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-i-PrAm.

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-AFO-n-PrAm se folosesc date din Tabelul 17

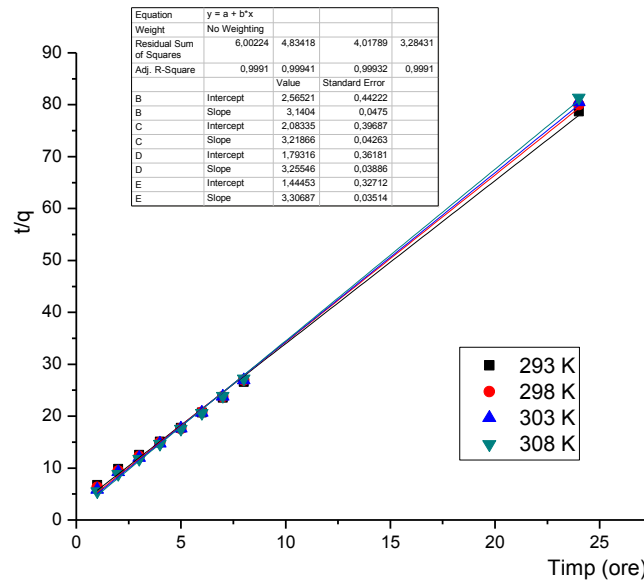


Figura 95. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Ho-McKay, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-PrAm.

Tabelul 34. Parametri cinetici calculați pentru modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2, ecuația Ho și McKay:

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura K	$k_2$ $L \cdot h^{-1} \cdot mmol^{-1}$	$R^2$
P-AFO-n-BuAm	Fenol	293	4,239	0,9969
		298	5,772	0,9981
		303	7,859	0,9989
		308	10,842	0,9995
	2,3-DMF	293	3,003	0,9998
		298	3,888	0,9991
		303	4,641	0,9993
		308	5,927	0,9988
	TMF	293	3,108	0,9991
		298	4,020	0,9985
		303	4,711	0,9989
		308	5,808	0,9992
P-AFO-o-Cl-An	Fenol	293	2,931	0,9987
		298	4,820	0,9984
		303	8,119	0,9977
		308	11,538	0,9983
	2,3-DMF	293	5,029	0,9991
		298	6,212	0,9993
		303	8,460	0,9988
		308	10,656	0,9990
	TMF	293	3,789	0,9974
		298	4,939	0,9983
		303	6,265	0,9987
		308	7,720	0,9991
P-AFO-i-PrAm	Fenol	293	5,062	0,9992
		298	6,810	0,9994
		303	9,804	0,9989
		308	11,049	0,9993
	2,3-DMF	293	4,710	0,9996
		298	6,457	0,9984
		303	9,328	0,9989
		308	12,209	0,9997
	TMF	293	3,880	0,9992
		298	4,743	0,9985
		303	5,822	0,9988
		308	7,346	0,9991
P-AFO-n-PrAm	Fenol	293	4,564	0,9991
		298	6,270	0,9992
		303	8,757	0,9987
		308	11,480	0,9997
	2,3-DMF	293	3,108	0,9987
		298	4,020	0,9993
		303	4,711	0,9996
		308	5,808	0,9977
	TMF	293	3,844	0,9991
		298	4,972	0,9994
		303	5,910	0,9993
		308	7,570	0,9991

Prin analiza datelor prezentate în tabelul 33 se constată că ecuația cinetică de pseudo-ordin 2 descrie cu o precizie foarte bună procesul de adsorbție al derivaților fenolici pe suporturile polimere funcționalizate cu grupări de tip aminofosfonat, coeficienții de determinare  $R^2$  fiind apropiați de unitate. Comparând valorile coeficienților de determinare cu cei corespunzători cineticii de pseudo-ordin 1 se constată că procesul de adsorbție decurge după o cinetică de pseudo-ordin 2.

## 2.3. CONCLUZII

Dacă se compară polimerii din seria P-AFO se constată că toți 4 adsorb fenol, 2,3-DMF și respectiv TMF, eficiența fiind mai ridicată în cazul adsorbției TMF, posibil datorită prezenței grupărilor metilice, substituenți cu efect inductiv respingător de electroni care modifică polaritatea grupării OH fenolice, favorizând procesul de adsorbție și/sau datorită solubilității mai scăzute a TMF în apă comparativ cu fenolul și 2,3-DMF.

Viteza procesului de adsorbție este mare în primele 4 ore, timp în care se atinge peste 85 % din capacitatea maximă de adsorbție față de fenol, 2,3-DMF și respectiv TMF. Deoarece procesul de adsorbție decurge rapid, acești polimeri funcționalizați pot fi folosiți în separarea fenolilor și derivaților substituiți ai acestora din soluții apoase. Adsorbanții solizi de tipul utilizat ar putea fi folosiți în procese de adsorbție în strat fix, pe coloană.

Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-AFO-n-BuAm, la temperatura de 293 K, capacitatea maximă de adsorbție fiind în acest caz de 0.316 mmol/g de copolimer.

Se constată că suporturile polimere funcționalizate testate sunt mult mai eficiente în procesul de separare a derivaților fenolici comparativ cu copolimerul sursă stiren-divinilbenzen clorometilat supus reacțiilor ulterioare polimer-analoge de funcționalizare, ceea ce confirmă faptul că prin funcționalizare se pot obține suporturi polimere mai eficiente pentru realizarea adsorbției. Toți adsorbanții polimeri modificați prin funcționalizare cu grupări aminofosfonat prezintă capacități de adsorbție la echilibru de 3-4 ori mai mari decât copolimerul sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat (vezi Tab. 2-4 și Fig. 4-6)

Deoarece proprietățile morfologice și texturale ale matricilor polimere (dimensiunile granulelor de polimer, suprafața specifică și dimensiunile porilor) nu se modifică semnificativ prin funcționalizare este îndreptățită concluzia că îmbunătățirea consistentă a capacității de adsorbție poate fi atribuită centrelor active de tipul grupărilor aminofosfonat introduse prin reacțiile polimer-analoge de modificare chimică.

Prin analiza coeficienților de determinare în cazul reprezentării izotermelor Langmuir se observă faptul că procesul de adsorbție al derivaților fenolici pe suporturi polimere de tip stiren-divinilbenzen funcționalizate cu grupări aminofosfonat nu respectă cu strictețe și precizie suficientă modelul Langmuir. Acesta induce concluzia că în cazul adsorbanților polimeri studiați cerințele modelului Langmuir nu sunt integral îndeplinite, în special cele referitoare la omogenitatea suprafeței suporturilor și la distribuția centrelor active de tip aminofosfonat.

A fost calculată capacitatea maximă de adsorbție a polimerilor,  $\Gamma_{max}$ , corespunzătoare saturării suprafeței în strat monomolecular, constanta echilibrului de adsorbție-desorbție la 4 temperaturi diferite, utilizând izoterma de adsorbție Langmuir.

Se constată faptul că la creșterea temperaturii valoarea constantei de echilibru scade, ceea ce indică faptul că ridicarea temperaturii defavorizează procesul de adsorbție din punct

de vedere termodinamic, procesul echilibrului de adsorbție a derivaților fenolici pe suporturi polimere fiind un proces exoterm.

Au fost calculate valorile factorului de separare  $R_L$  și s-a constatat că în toate cazurile acestea au fost cuprinse între 0 și 1, ceea ce semnifică faptul că adsorbția este favorizată în sistemul adsorbant-adsorbat studiat.

Pe baza parametrilor termodinamici de adsorbție, s-a confirmat că procesul de adsorbție al derivaților fenolici este un proces exoterm, echilibrul de adsorbție fiind favorizat din punct de vedere termodinamic de scăderea temperaturii. Valoarea foarte redusă a entropiei de adsorbție evidențiază faptul că procesul de adsorbție este controlat entalpic.

Entalpia procesului de adsorbție poate lua valori diferite în funcție de tipul adsorbției. Valoarea calculată, pe baza studiilor experimentale, a entalpiei de adsorbție a procesului este mai mică de  $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , și este comparabilă cu valori din literatura de specialitate [215] pentru adsorbția fenolilor pe adsorbanti polimeri neionici. Valorile obținute sugerează că procesul de adsorbție pe matricile polimere funcționalizate cu grupări de tip aminofosfonat este un proces complex, foarte probabil de tip mixt, care implică atât adsorbție fizică cât și adsorbție chimică.

Utilizând modelul izotermei Freundlich au fost calculate valorile parametrilor  $a$  și  $1/n$ . Parametrul  $a$  reprezintă de fapt coeficientul de adsorbție. Se poate constata că valoarea parametrului  $a$  scade la creșterea temperaturii datorită faptului că procesul de adsorbție este exoterm.

Cu cât valoarea parametrului  $1/n$  este mai apropiată de zero, cu atât gradul de heterogenitate al suprafeței adsorbantului este mai mare. Valori subunitare ale parametrului  $1/n$  indică faptul că pe lângă adsorbția fizică, poate avea loc simultan și adsorbție chimică. În cazul adsorbției derivaților fenolici pe adsorbanti solizi de tipul matricilor polimere funcționalizate cu grupări aminofosfonat, valorile obținute prin studiile experimentale efectuate pentru parametrul  $1/n$  sugerează concluzia că adsorbția derivaților fenolici pe suporturile polimere utilizate este o adsorbție de tip mixt, o adsorbție fizico-chimică. Argumente suplimentare în susținerea acestei concluzii sunt oferite și de valorile entalpiei de adsorbție. Valorile subunitare ale parametrului  $1/n$ , obținute prin studiile experimentale sunt în bună concordanță cu date existente în literatura de specialitate [209, 211, 213]. Valorile supraunitare ale parametrului  $n$  din ecuația izotermei Freundlich sunt indicative pentru condiții favorabile adsorbției într-un sistemul adsorbant/adsorbat dat.

Pe baza coeficienților de determinare  $R^2$ , se poate concluziona că procesul de adsorbție a derivaților fenolici pe adsorbanti polimeri studiați este descris mai corect de izotermele Freundlich, ceea ce sugerează existența unui anumit grad de neomogenitate a suprafeței adsorbantilor polimeri studiați precum și faptul că distribuția centrelor active de tip amino fosfonat pe suprafața adsorbantului nu este perfect omogenă datorită limitărilor în controlul reacțiilor polimer-analoge de funcționalizare. Astfel, sunt argumente care să justifice presupunerea că adsorbția derivaților fenolici pe suporturile polimere studiate nu este o adsorbție strict monomoleculară iar distribuția moleculelor de adsorbat pe suprafața adsorbantului este probabil neuniformă.

Se constată că datele experimentale respectă cu mare acuratețe modelul izotermei Redlich-Peterson, valorile coeficienților de determinare fiind foarte apropiate de unitate. Prin analiza valorilor constantei  $\beta$  din ecuația izotermelor se observă că acestea sunt cuprinse între 0,400 și 0,850 ceea ce ne indică faptul că procesul de adsorbție nu respectă modelul ideal al adsorbției în strat monomolecular al lui Langmuir, mecanismul de adsorbție fiind de fapt unul hibrid, unic pentru fiecare sistem adsorbent-adsorbat. Cu cât valoarea lui  $\beta$  este mai depărtată

de unitate cu atât abaterea de la respectarea modelului izotermei lui Langmuir este mai mare. Atunci când constanta  $\beta$  devine egală cu unitatea, ecuația Redlich-Peterson devine aceeași cu ecuația lui Langmuir. Această observație este în acord și cu concluziile precizate anterior și anume că adsorbția derivaților fenolici pe suporturile polimere funcționalizate cu grupări aminofosfonat este descrisă mai precis cu ajutorul izotermei Freundlich decât cu ajutorul modelului Langmuir.

Au fost determinate valorile constantelor de viteză corespunzătoare modelelor cinetice de pseudo-ordin 1 și respectiv pseudo-ordin 2.

Prin analiza coeficienților de determinare se constată faptul că procesul de adsorbție poate fi descris cu mai mare acuratețe de modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2, datele experimentale fiind mai bine corelate de ecuația cinetică Ho și McKay, coeficienții de determinare fiind în acest caz apropiați de unitate. Se constată creșterea constantelor de viteză odată cu creșterea temperaturii ceea ce confirmă concluzia teoretică generală că ridicarea temperaturii favorizează din punct de vedere cinetic procesul de adsorbție.

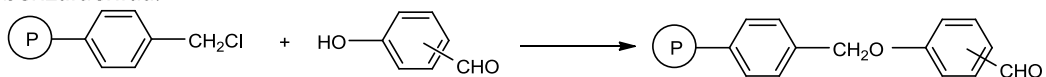
### 3. Adsorbanți polimeri funcționaliți cu centre active de tip acid fosfonic-amino, prin punți eterice

#### 3.1. Materiale și metode

##### 3.1.1. Sinteza matricilor polimerice funcționalizate cu grupări de tip amino-acid fosfonic [220, 221]

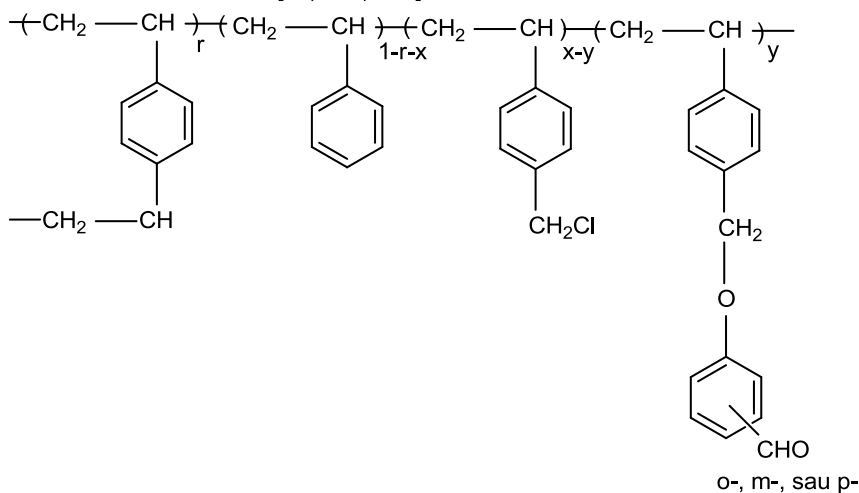
În vederea testării în calitate de adsorbanți pentru eliminarea fenolului și derivaților fenolici din soluții apoase a fost investigată funcționalizarea unor copolimeri sursă stiren-divinilbenzen clorometilați, materiale standard din producția unor rășini schimbătoare de ioni, prin introducerea la același centru activ de grupări de tip acid fosfonic și o amină alifatică. Pentru a mări accesibilitatea și mobilitatea la nivelul centrului activ, acesta a fost greșat prin intermediul unei unități de distanțare ("spacer-arm").

Matricea polimeră funcționalizată a fost obținută printr-o succesiune de două reacții polimer-analoge de modificare chimică. În prima etapă a fost realizată funcționalizarea prin reacție cu o-, m- și respectiv p-hidroxi-benzaldehidă.



Schema 2. Sinteza de precursor cu gruparea aldehidă greșată pe copolimer stiren-6,7%divinilbenzen

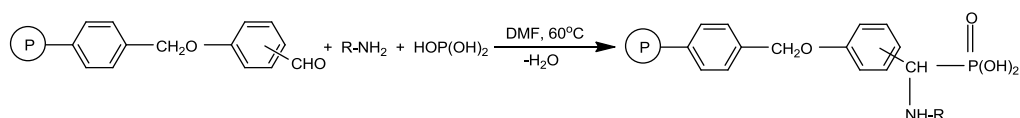
Pentru caracterizarea copolimerilor greșăți cu grupări pendante reactive (de tip aldehidă), s-a impus determinarea gradelor de funcționalizare și în acest scop s-a utilizat metoda de modelare statistică a unității structurale repetitive a copolimerului funcționalizat, publicată de Dr. C.M. Davidescu [15, 241, 244].



Schema 3. Structura statistică a unității repetitive a copolimerului funcționalizat cu gruparea aldehidică.



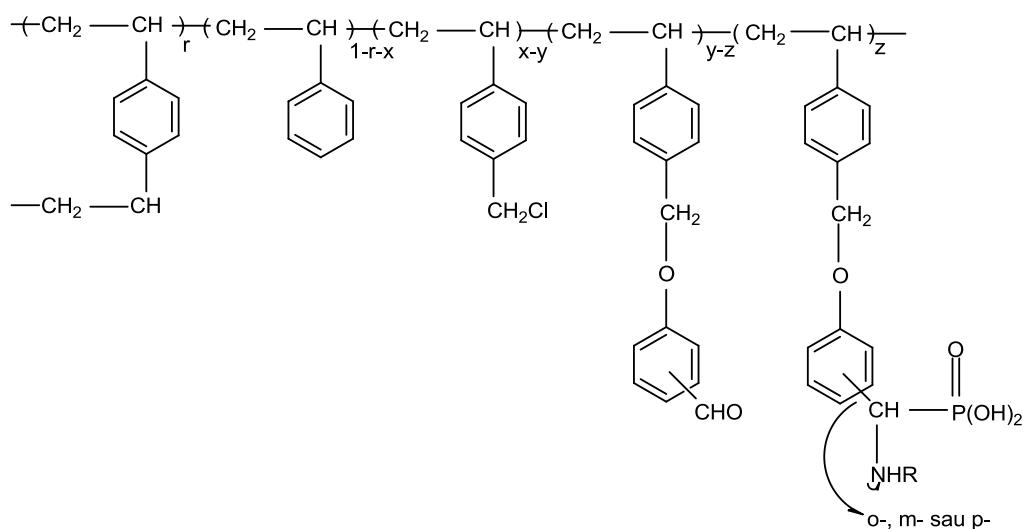
În etapa a doua de funcționizare au fost introduse în structura matricii polimere grupări funcționale de tip amino-acid fosfonic. Procedura de funcționizare este prezentată în Schema 2.



unde: P = copolimer stiren-6,7%divinilbenzen (funcționizat grefat cu grupări aldehidice aromatice în pozițiile o-, m- sau respectiv p-;  
 R-NH<sub>2</sub> = izopropilamina;  
 HOP(OH)<sub>2</sub> = acid fosfonic.

**Schema 4.** Prepararea copolimerilor funcționaliți cu grupări pendante de tip amino-acid fosfonic grefați pe stiren-divinilbenzen (P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și P-m-AF-iPrAm).

Fracțiunea de unități funcționalizate cu grupări de tip amino-acid fosfonic și respectiv gradul de funcționizare au fost calculate prin modelarea statistică a unității structurale repetitive a copolimerului funcționizat cu grupări de tip amino-acid fosfonic și pe baza conținutului de fosfor în produsul de reacție



**Schema 5.** Modelarea statistică a unității structurale repetitive a copolimerilor funcționaliți cu grupări de tip amino-acid fosfonic : (P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm (orto) și P-m-AF-iPrAm). [220, 244]

### Reactanți

Izopropilamină (Fluka), dimetilformamidă (Fluka), acid fosfonic (Fluka), 1,2-diclorometan (Chimopar), etanol (Chimopar), metanol (Chimopar), acetona (Chimopar), eter etilic (Chimopar), iodura de tetraetilamoniu (Fluka), 4-hidroxi-, 3-hidroxi- și 2-hidroxi-benzaldehida (Fluka), carbonat de potasiu (Chimopar), copolimer stiren-6.7%divinilbenzen clorometilat folosit ca material sursa (Purolite Romania, S-6.7%DVB, %Cl = 14.22, G<sub>F</sub> = 4.01 mmoli Cl/g. copolimer).

### Sinteza intermediarilor polimerici

Modificarea chimică a copolimerului stiren-6,7%divinilbenzen prin reacții polimer-analoge cu 4-hidroxi-, 3-hidroxi- și respectiv 2-hidroxi-benzaldehida, prin cataliza prin transfer interfazic (CTI) a fost realizată prin metoda descrisă și publicată anterior [217, 218, 219].

7 g copolimer stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat, a fost menținut sub agitare, pentru gonflare, timp de 24 h în 40 ml N,N-dimetilformamidă într-un balon cu fund rotund de 250 ml. După separarea 2,3-DMF, copolimerul gonflat a fost tratat cu: hidroxibenzaldehida corespunzătoare (o-, m-, sau p-hidroxibenzaldehidă), 0,2 mmoli iodură de tetraetilamoniu și 100 ml soluție de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30%). S-a realizat un raport molar de grupări clorometil: hidroxibenzaldehida = 1:2. Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare timp de 20 ore la 95 °C. După răcire, granulele de polimer au fost separate prin filtrare, spălate cu metanol (3x20ml), apă distilată (3x20ml), acetonă (3x20ml) și eter etilic (3x20ml) și uscate la 50 °C timp de 24 ore.

Reacția de funcționizare polimer-analogă de tip "one-pot" a fost condusă în 2,3-DMF, solvent aprotic, dipolar, care asigură gonflarea copolimerului și desfășurarea reacției atât la suprafața suportului polimer cât și în interstiții.

7 g copolimer stiren-6,7%divinilbenzen funcționizat cu grupări aldehydice aromatice [217, 218, 219], acid fosforos, izopropilamina și 50 ml dimetilformamida au fost introduse într-un balon cu fund rotund de 100 ml prevăzut cu condensator de reflux, agitator mecanic și termometru. Raportul molar luat în lucru a fost gruparea aldehydă : izopropilamina : acid fosforos = 1 : 1 : 1,5. Amestecul a fost menținut sub agitare timp de 24 ore la 60 °C. După răcire, granulele de polimer au fost separate prin filtrare, spălate cu metanol (3x20ml), acetonă (3x20ml) și eter etilic (3x20ml) și au fost uscate la 50 °C timp de 24 ore.

### 3.1.2. Determinarea conținutului de fosfor [222]

Pentru determinarea conținutului de fosfor din produsele de sinteză, a fost utilizată metoda Schöniger [6-9]. Metoda constă în arderea în atmosferă de oxigen a unei probe din produsul final, (aproximativ 6 mg) absorbția P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> format în apă și titrarea volumetrică în prezență de Eriocrom negru T cu soluție de Ceriu (III) 0,005 M.

### 3.1.3. Caracterizarea adsorbantilor funcționaliți cu grupări de tip amino-acid fosfonic

În tabelul 35 sunt prezentate gradele de funcționizare cu grupări de tip amino-acid fosfonic. Rezultatele obținute au fost valorificate prin publicare [220].

**Tabelul 35.** Caracteristicile copolimerilor S-6,7% DVB cu grupări amino-acid fosfonic [220, 244, 245]

Cod produs	R-	Grupare pendentă în poziția	P (% masă)	G <sub>F</sub> (mmoli.g <sup>-1</sup> )
P-p-AF-iPrAm	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-NH-	p-	1,36	1,79
P-o-AF-iPrAm	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-NH-	o-	1,52	1,71
P-m-AF-iPrAm	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-NH-	m-	1,49	1,84

Pentru confirmarea introducerii grupărilor funcționale în structura copolimerului funcționalizat au fost efectuate spectrele FT-IR în pastile de KBr, utilizând un spectrometru FT-IR Shimadzu IR Prestige-21. Un spectru FT-IR caracteristic este prezentat în figura 96

Se evidențiază benzile de absorbție caracteristice [222, 226, 227] sistemului polymer aromatic: benzile de vibrație de valență ale legăturilor C-H aromatice la 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$ , benzile de deformare în afara planului,  $\gamma_{\text{CH}}$ , în domeniul 690-770  $\text{cm}^{-1}$  și benzile de schelet aromatic la 1600, 1500, 1490 și 810  $\text{cm}^{-1}$ , sensibile la natura și poziția substituenților. Se observă banda lată de la 3430  $\text{cm}^{-1}$ , care se atribuie grupării OH, banda de la 2830  $\text{cm}^{-1}$ , care se atribuie grupării P-OH și se identifică banda grupării P=O la 1230-1250  $\text{cm}^{-1}$ .

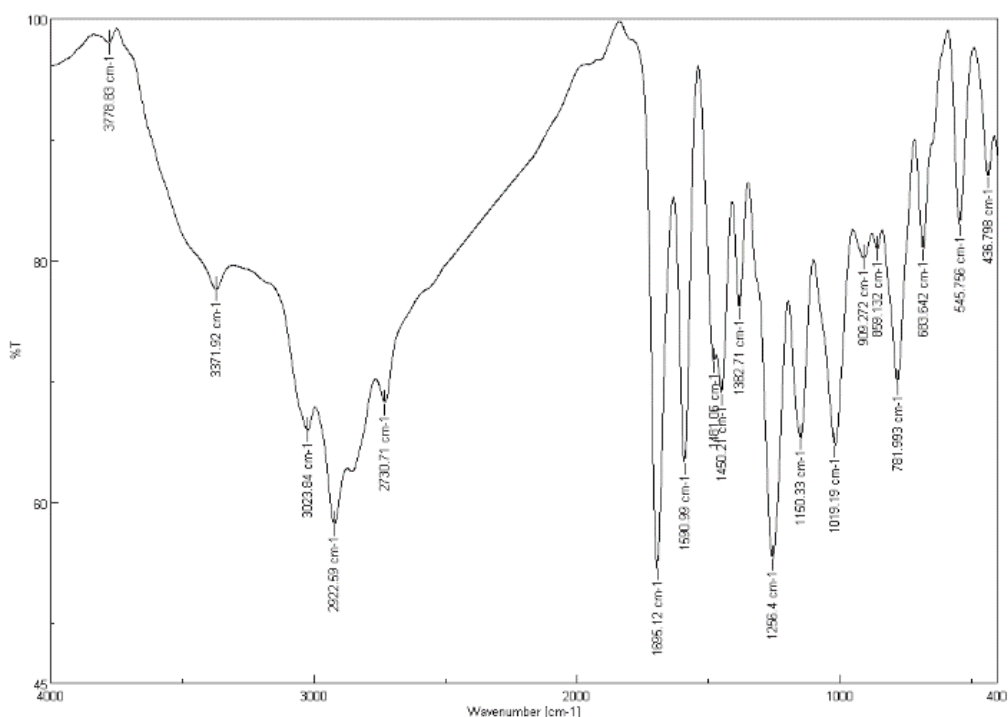


Figura 96. Spectrul FT-IR al copolimerului S-6,7%DVB cu grupări amino-acid fosfonic (P-m-AF-iPrAm)

Comportarea termică a polimerilor a fost investigată prin termografie diferențială (TG-DTA) pe un aparat de tip Mettler-Toledo TGA/SDTA 851-LF1100, în intervalul de temperatură 25-900  $^{\circ}\text{C}$ , la o viteză de încălzire de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , în atmosferă de azot. Curba TG permite observarea domeniilor de temperatură în care copolimerul funcționalizat cu grupări de tip amino-acid fosfonic (P-m-AF-iPrAm) prezintă pierderi de masă. Se confirmă faptul că produsele din această clasă prezintă stabilitate termică până la temperaturi de 200-250  $^{\circ}\text{C}$ , fiind adecvate pentru utilizarea în calitate de adsorbant și solizi în aplicații de interes practic.

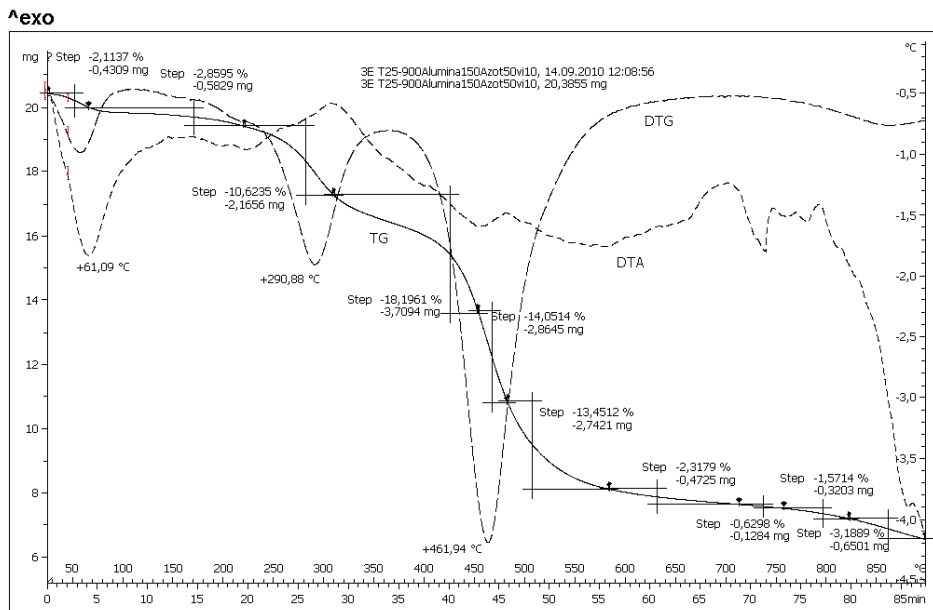


Figura 97. Curbele TG, DTA și DTG ale copolimerului S-6,7%DVB-aminofosonic acid (P-m-AF-iPrAm)

Prin imagistică SEM realizată folosind un microscop electronic de baleiaj, de tipul QUANTA FEG 250 s-a constatat că adsorbantul polimer P-m-AF-iPrAm prezintă dimensiuni ale perlelor cuprinse între 650-690  $\mu\text{m}$ , fără a evidenția modificări semnificative comparativ cu copolimerul sursă clorometilat.

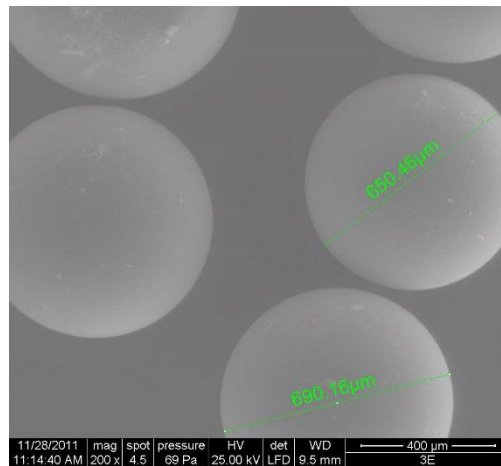


Figura 98 - Imaginea SEM pentru a copolimerului S-6,7%DVB funcționalizat cu grupări amino-acid fosonic acid (P-m-AF-iPrAm)

Cele 3 produse noi obținute au grade de funcționalizare cu grupări de tip amino-acid fosonic în jurul valorii de 1,8 mmoli de grupări funcționale/gram de copolimer fiind principal adecvate pentru testarea în calitate de adsorbanti.

### 3.2. Studii experimentale de adsorbție

Unul dintre obiectivele cercetărilor originale efectuate îl reprezintă sinteza, caracterizarea și evaluarea performanțelor unor copolimeri de tip stiren-6,7%-divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip amino-acid fosfonic utilizați ca adsorbanți pentru îndepărtarea fenolului și derivaților fenolici din soluții apoase.

#### 3.2.1. Determinarea capacității de adsorbție a suporturilor polimere funcționalizate cu grupări de tip amino-acid fosfonic

În vederea determinării capacității de adsorbție a copolimerilor funcționalizați cu grupări de tip amino-acid fosfonic a fost studiată comportarea ca adsorbant față de derivați fenolici (Fenol, 2,3-DMF și respectiv TMF) din soluții apoase. Rezultatele testelor experimentale sunt prezentate în Tabelele 36-44 și Figurile 99-114.

Metodologia studiului capacității de adsorbție a derivaților fenolici pe copolimerii funcționalizați P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și respectiv P-m-AF-iPrAm a fost prezentată în detaliu în secțiunea 2.1.

Date privind adsorbția fenolului și respectiv derivaților alchilați ai fenolului pe adsorbantii polimeri studiați sunt prezentate în Tabelele 36-44.

Variația în timp a capacității de adsorbție a fenolului și respectiv derivaților alchilați ai fenolului pe adsorbantii polimeri studiați este prezentată în Figurile 99-107.

Tabel 36. Variația concentrației reziduale de fenol din soluție și a capacității de adsorbție a fenolului pe copolimerul P-p-AF-iPrAm

Timp (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,287	0,089	2,232	0,096	2,154	0,106	2,124	0,110
2	2,007	0,124	1,945	0,132	1,874	0,141	1,845	0,144
3	1,820	0,148	1,797	0,150	1,697	0,163	1,697	0,163
4	1,602	0,175	1,702	0,162	1,633	0,171	1,637	0,170
5	1,622	0,172	1,615	0,173	1,579	0,178	1,598	0,175
6	1,559	0,180	1,566	0,179	1,529	0,184	1,567	0,179
7	1,511	0,186	1,517	0,185	1,518	0,185	1,549	0,181
8	1,481	0,190	1,499	0,188	1,507	0,187	1,532	0,184
24	(C <sub>e</sub> ) 1,457	(q <sub>e</sub> ) 0,193	(C <sub>e</sub> ) 1,480	(q <sub>e</sub> ) 0,190	(C <sub>e</sub> ) 1,492	(q <sub>e</sub> ) 0,189	(C <sub>e</sub> ) 1,519	(q <sub>e</sub> ) 0,185

C – Concentrația reziduală de fenol, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

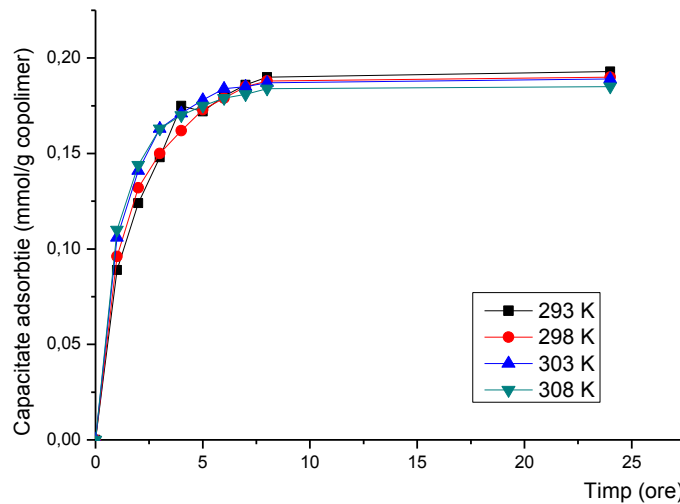


Figura 99 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru fenol funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-p-AF-iPrAm

Tabel 37. Variația concentrației reziduale de fenol din soluție și a capacității de adsorbție a fenolului pe copolimerul P-o-AF-iPrAm

Timp (ore)	C	q	C	q	C	q	C	q
	293 K	293 K	298 K	298 K	303 K	303 K	308 K	308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,505	0,062	2,444	0,070	2,339	0,083	2,309	0,086
2	2,208	0,099	2,153	0,106	2,102	0,112	2,072	0,116
3	1,998	0,125	2,015	0,123	1,944	0,132	1,938	0,133
4	1,937	0,133	1,942	0,132	1,897	0,138	1,880	0,140
5	1,871	0,141	1,855	0,143	1,841	0,145	1,834	0,146
6	1,822	0,147	1,797	0,150	1,792	0,151	1,817	0,148
7	1,764	0,155	1,761	0,155	1,778	0,153	1,805	0,149
8	1,733	0,158	1,742	0,157	1,761	0,155	1,789	0,151
24	(C <sub>e</sub> ) 1,704	(q <sub>e</sub> ) 0,162	(C <sub>e</sub> ) 1,727	(q <sub>e</sub> ) 0,159	(C <sub>e</sub> ) 1,746	(q <sub>e</sub> ) 0,157	(C <sub>e</sub> ) 1,766	(q <sub>e</sub> ) 0,154

C – Concentrația reziduală de fenol, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

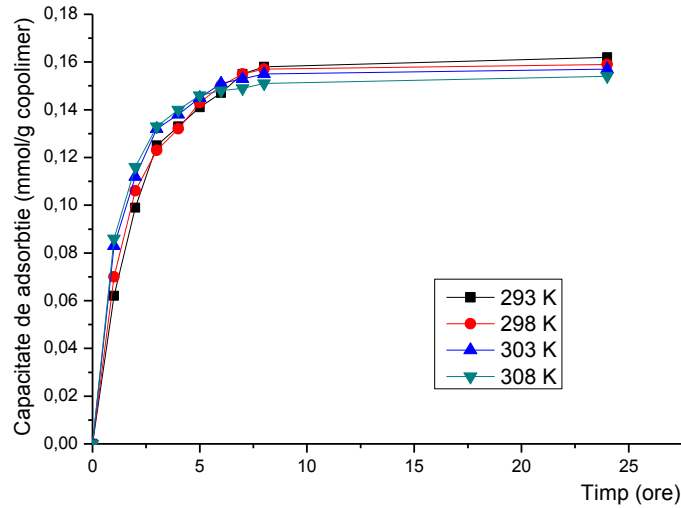


Figura 100. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru fenol funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-o-AF-iPrAm

Tabel 38. Variația concentrației reziduale de fenol din soluție și a capacității de adsorbție a fenolului pe copolimerul P-m-AF-iPrAm

Timp (ore)	293 K		298 K		303 K		308 K	
	C	q	C	q	C	q	C	q
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,688	0,039	2,609	0,049	2,547	0,057	2,497	0,063
2	2,499	0,063	2,423	0,072	2,399	0,075	2,342	0,082
3	2,351	0,081	2,299	0,088	2,251	0,094	2,228	0,097
4	2,267	0,092	2,233	0,096	2,188	0,102	2,175	0,103
5	2,172	0,104	2,147	0,107	2,124	0,110	2,122	0,110
6	2,092	0,114	2,084	0,115	2,090	0,114	2,105	0,112
7	2,049	0,119	2,057	0,118	2,071	0,116	2,088	0,114
8	2,011	0,124	2,033	0,121	2,058	0,118	2,071	0,116
24	(C <sub>e</sub> ) 1,988	(q <sub>e</sub> ) 0,127	(C <sub>e</sub> ) 2,017	(q <sub>e</sub> ) 0,123	(C <sub>e</sub> ) 2,038	(q <sub>e</sub> ) 0,120	(C <sub>e</sub> ) 2,058	(q <sub>e</sub> ) 0,118

C – Concentrația reziduală de fenol, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

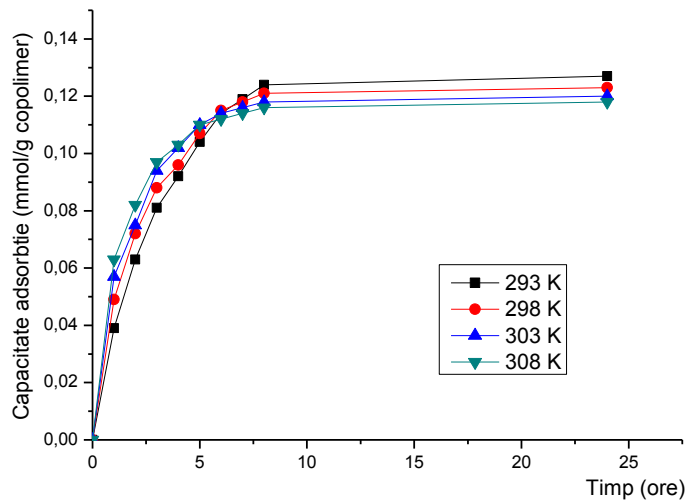


Figura 101. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru fenol funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-m-AF-iPrAm

Tabel 39. Variația concentrației reziduale de 2,3-DMF din soluție și a capacității de adsorbție a fenolului pe copolimerul P-p-AF-iPrAm

Time (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	1,899	0,138	1,798	0,150	1,711	0,161	1,622	0,172
2	1,544	0,182	1,447	0,194	1,401	0,200	1,308	0,212
3	1,251	0,219	1,187	0,227	1,127	0,234	1,088	0,239
4	1,032	0,246	0,990	0,251	0,955	0,256	0,922	0,260
5	0,884	0,265	0,869	0,266	0,864	0,267	0,821	0,272
6	0,811	0,274	0,813	0,273	0,810	0,274	0,795	0,276
7	0,752	0,281	0,771	0,279	0,788	0,277	0,781	0,277
8	0,721	0,285	0,752	0,281	0,762	0,280	0,773	0,278
24	(C <sub>e</sub> ) 0,697	(q <sub>e</sub> ) 0,288	(C <sub>e</sub> ) 0,728	(q <sub>e</sub> ) 0,284	(C <sub>e</sub> ) 0,748	(q <sub>e</sub> ) 0,282	(C <sub>e</sub> ) 0,761	(q <sub>e</sub> ) 0,280

C – Concentrația reziduală de 2,3-DMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer



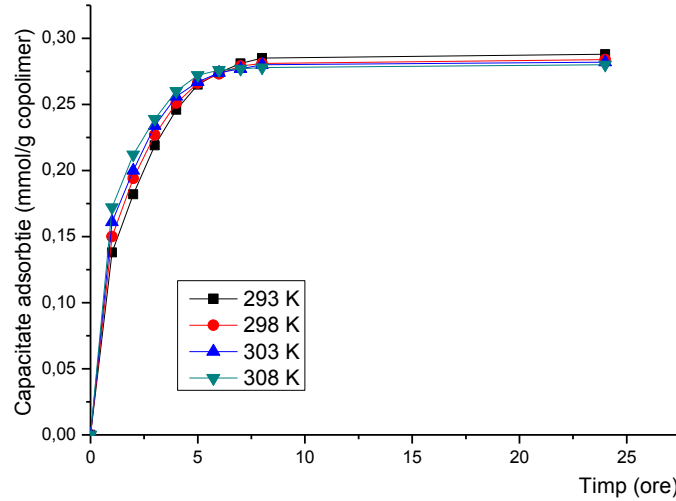


Figura 102. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru 2,3-DMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-p-AF-iPrAm

Tabel 40. Variația concentrației reziduale de 2,3-DMF din soluție și a capacității de adsorbție a 2,3-DMF pe copolimerul P-o-AF-iPrAm

Timp (ore)	293 K		298 K		303 K		308 K	
	C	q	C	q	C	q	C	q
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,214	0,098	2,078	0,115	1,982	0,127	1,882	0,140
2	1,875	0,141	1,801	0,150	1,718	0,160	1,678	0,165
3	1,651	0,169	1,574	0,178	1,487	0,189	1,511	0,186
4	1,441	0,195	1,402	0,200	1,369	0,204	1,364	0,205
5	1,311	0,211	1,299	0,213	1,283	0,215	1,287	0,214
6	1,224	0,222	1,244	0,220	1,241	0,220	1,253	0,218
7	1,187	0,227	1,202	0,225	1,212	0,224	1,233	0,221
8	1,155	0,231	1,172	0,229	1,189	0,226	1,214	0,223
24	(C <sub>e</sub> ) 1,128	(q <sub>e</sub> ) 0,234	(C <sub>e</sub> ) 1,151	(q <sub>e</sub> ) 0,231	(C <sub>e</sub> ) 1,170	(q <sub>e</sub> ) 0,229	(C <sub>e</sub> ) 1,197	(q <sub>e</sub> ) 0,225

C – Concentrația reziduală de 2,3-DMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

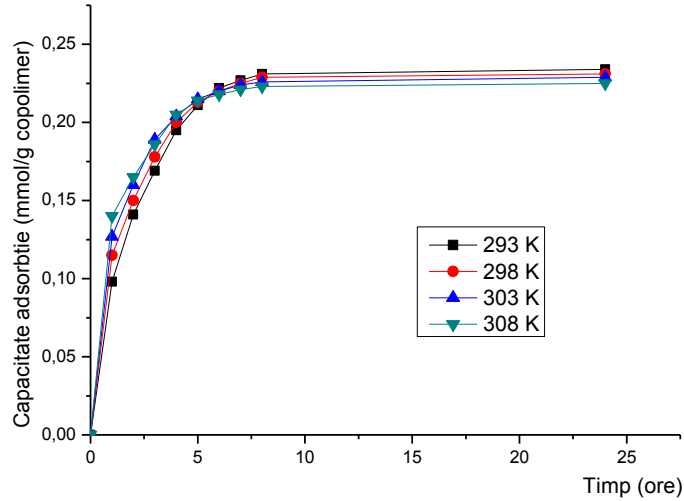


Figura 103. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru 2,3-DMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-o-AF-iPrAm

Tabel 41. Variația concentrației reziduale de 2,3-DMF din soluție și a capacității de adsorbție a 2,3-DMF pe copolimerul P-m-AF-iPrAm

Timp (ore)	C	q	C	q	C	q	C	q
	293 K	293 K	298 K	298 K	303 K	303 K	308 K	308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,254	0,093	2,147	0,107	2,054	0,118	1,931	0,134
2	1,939	0,133	1,857	0,143	1,777	0,153	1,704	0,162
3	1,749	0,156	1,681	0,165	1,619	0,173	1,568	0,179
4	1,604	0,175	1,558	0,180	1,527	0,184	1,499	0,188
5	1,458	0,193	1,450	0,194	1,434	0,196	1,452	0,194
6	1,385	0,202	1,401	0,200	1,397	0,200	1,410	0,199
7	1,344	0,207	1,366	0,204	1,374	0,203	1,384	0,202
8	1,325	0,209	1,348	0,207	1,359	0,205	1,369	0,204
24	(C <sub>e</sub> ) 1,301	(q <sub>e</sub> ) 0,212	(C <sub>e</sub> ) 1,327	(q <sub>e</sub> ) 0,209	(C <sub>e</sub> ) 1,344	(q <sub>e</sub> ) 0,207	(C <sub>e</sub> ) 1,357	(q <sub>e</sub> ) 0,205

C – Concentrația reziduală de 2,3-DMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

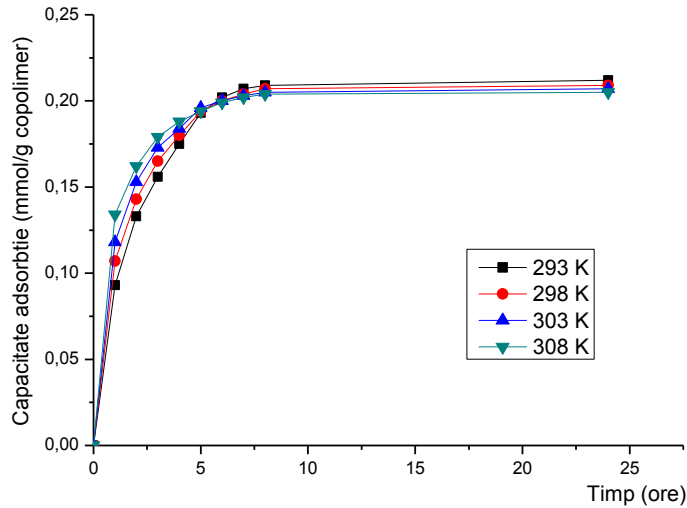


Figura 104. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru 2,3-DMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-m-AF-iPrAm

Tabel 42. Variația concentrației reziduale de TMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-p-AF-iPrAm

Timp (ore)	C	q	C	q	C	q	C	q
	293 K	293 K	298 K	298 K	303 K	303 K	308 K	308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	1,702	0,162	1,595	0,176	1,532	0,184	1,435	0,196
2	1,302	0,212	1,211	0,224	1,163	0,230	1,068	0,242
3	0,985	0,252	0,899	0,263	0,889	0,264	0,802	0,275
4	0,741	0,282	0,703	0,287	0,663	0,292	0,631	0,296
5	0,592	0,301	0,573	0,303	0,554	0,306	0,519	0,310
6	0,501	0,312	0,522	0,310	0,501	0,312	0,485	0,314
7	0,457	0,318	0,479	0,315	0,477	0,315	0,469	0,316
8	0,419	0,323	0,459	0,318	0,451	0,319	0,458	0,318
24	(C <sub>e</sub> ) 0,394	(q <sub>e</sub> ) 0,326	(C <sub>e</sub> ) 0,422	(q <sub>e</sub> ) 0,322	(C <sub>e</sub> ) 0,439	(q <sub>e</sub> ) 0,320	(C <sub>e</sub> ) 0,449	(q <sub>e</sub> ) 0,319

C – Concentrația reziduală de TMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

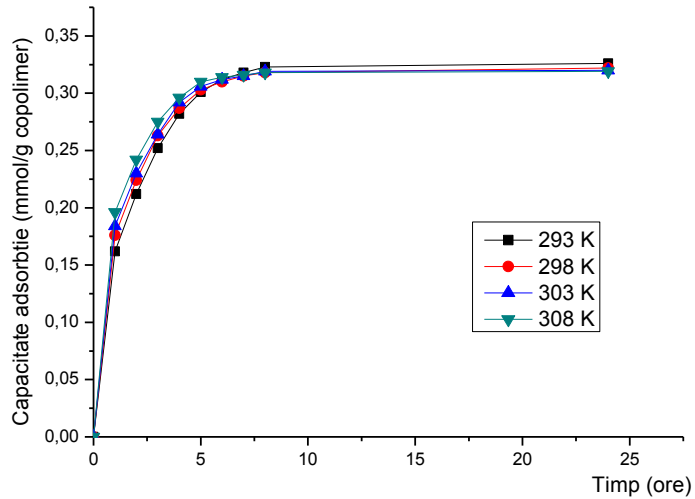


Figura 105. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru TMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-p-AF-iPrAm

Tabel 43. Variația concentrației reziduale de TMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-o-AF-iPrAm

Timp (ore)	C	q	C	q	C	q	C	q
	293 K	293 K	298 K	298 K	303 K	303 K	308 K	308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	1,878	0,140	1,769	0,154	1,690	0,164	1,607	0,174
2	1,440	0,195	1,371	0,204	1,311	0,211	1,245	0,219
3	1,141	0,232	1,096	0,238	1,053	0,243	1,004	0,250
4	0,938	0,258	0,901	0,262	0,874	0,266	0,871	0,266
5	0,800	0,275	0,779	0,278	0,787	0,277	0,771	0,279
6	0,733	0,283	0,738	0,283	0,731	0,284	0,732	0,284
7	0,671	0,291	0,691	0,289	0,697	0,288	0,713	0,286
8	0,647	0,294	0,671	0,291	0,682	0,290	0,701	0,287
24	(C <sub>e</sub> ) 0,624	(q <sub>e</sub> ) 0,297	(C <sub>e</sub> ) 0,650	(q <sub>e</sub> ) 0,294	(C <sub>e</sub> ) 0,671	(q <sub>e</sub> ) 0,291	(C <sub>e</sub> ) 0,685	(q <sub>e</sub> ) 0,289

C – Concentrația reziduală de TMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>  
 q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

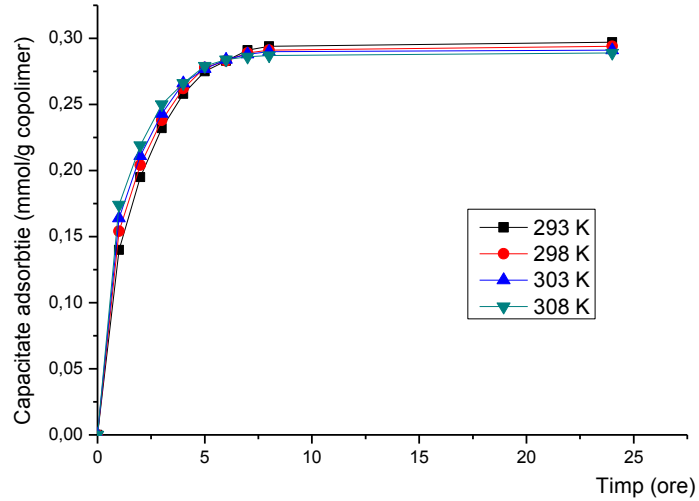


Figura 106. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru TMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-o-AF-iPrAm

Tabel 44. Variația concentrației reziduale de TMF din soluție și a capacității de adsorbție pentru copolimerul P-m-AF-iPrAm

Time (ore)	C 293 K	q 293 K	C 298 K	q 298 K	C 303 K	q 303 K	C 308 K	q 308 K
0	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000	3,000	0,000
1	2,087	0,114	1,957	0,130	1,887	0,139	1,767	0,154
2	1,662	0,167	1,598	0,175	1,518	0,185	1,433	0,196
3	1,451	0,194	1,399	0,200	1,328	0,209	1,289	0,214
4	1,309	0,211	1,261	0,217	1,207	0,224	1,199	0,225
5	1,161	0,230	1,145	0,232	1,128	0,234	1,165	0,229
6	1,087	0,239	1,091	0,239	1,087	0,239	1,140	0,233
7	1,060	0,243	1,069	0,241	1,071	0,241	1,127	0,234
8	1,041	0,245	1,057	0,243	1,064	0,242	1,095	0,238
24	1,022	0,247	1,047	0,244	1,052	0,243	1,074	0,241

C – Concentrația reziduală de TMF, în mmoli.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mmoli.g<sup>-1</sup> de copolimer

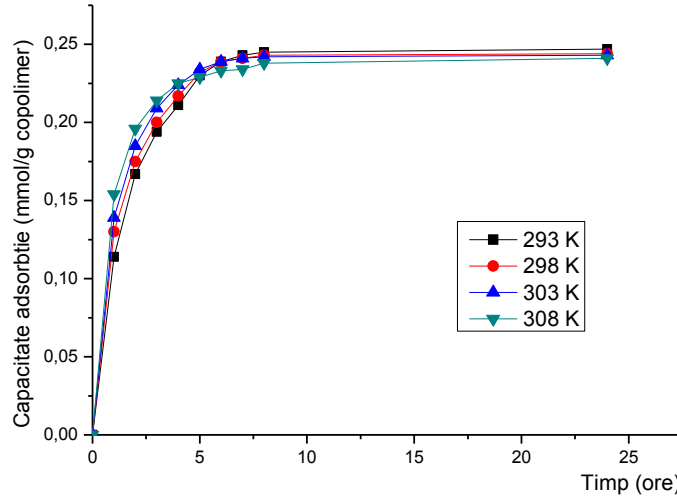


Figura 107. Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție pentru TMF funcție de timp, la diferite temperaturi, pe copolimerul P-m-AF-iPrAm

Pentru a compara eficiența ca adsorbanti a celor 3 copolimeri funcționaliți cu grupări de tip amino-acid fosfonic se reprezintă grafic comparativ capacitatea de adsorbție la echilibru a acestora față de fenol, 2,3-DMF și TMF la 4 temperaturi diferite.

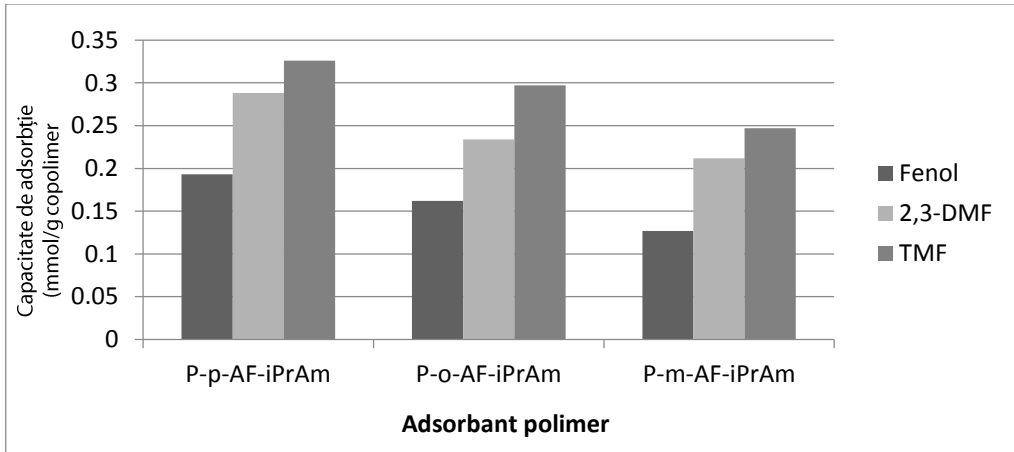


Figura 108 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la echilibru pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 293 K pe copolimerii P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și P-m-AF-iPrAm

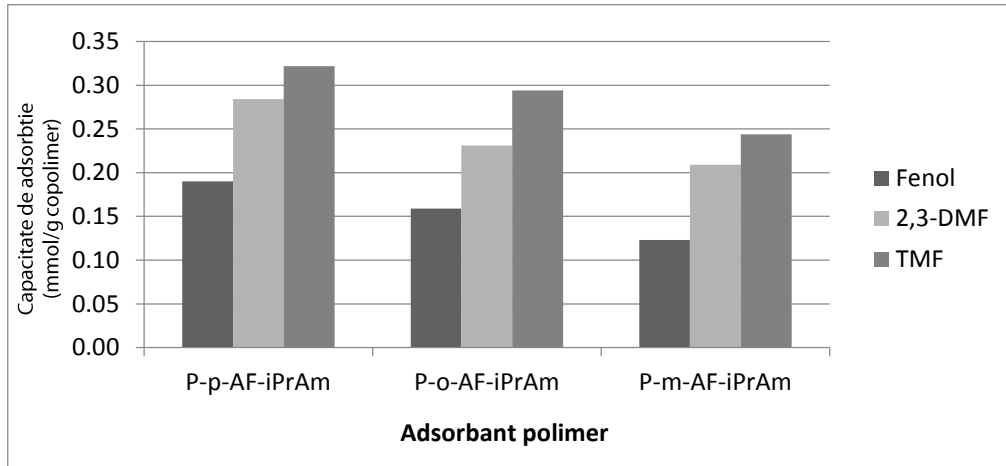


Figura 109 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la echilibru pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 298 K pe copolimerii P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și P-m-AF-iPrAm

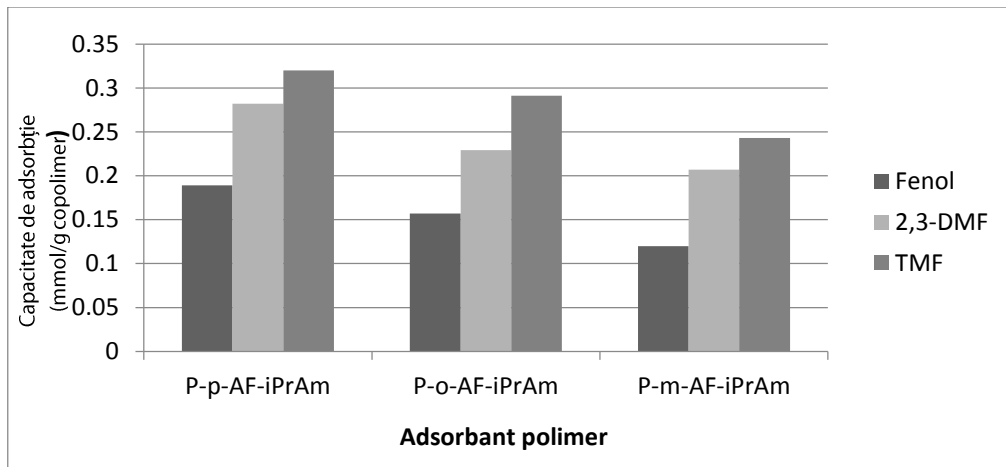


Figura 110 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la echilibru pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 303 K pe copolimerii P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și P-m-AF-iPrAm

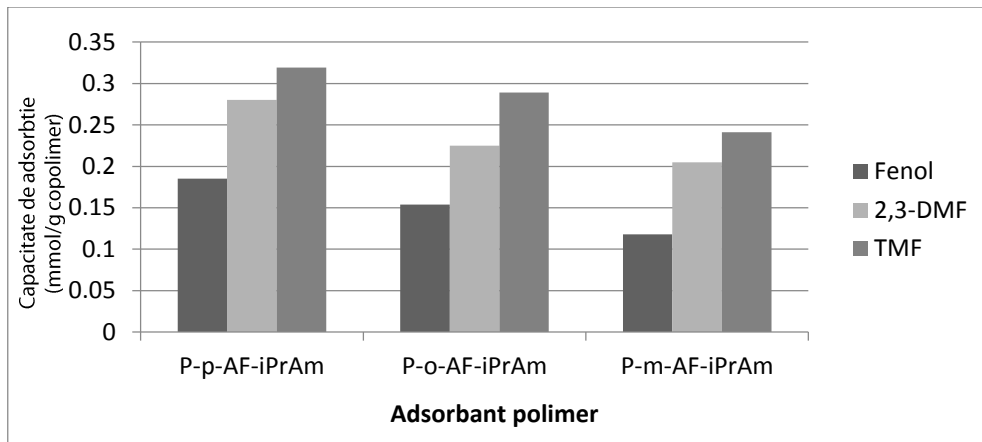


Figura 111 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la echilibru pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 308 K pe copolimerii P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și P-m-AF-iPrAm

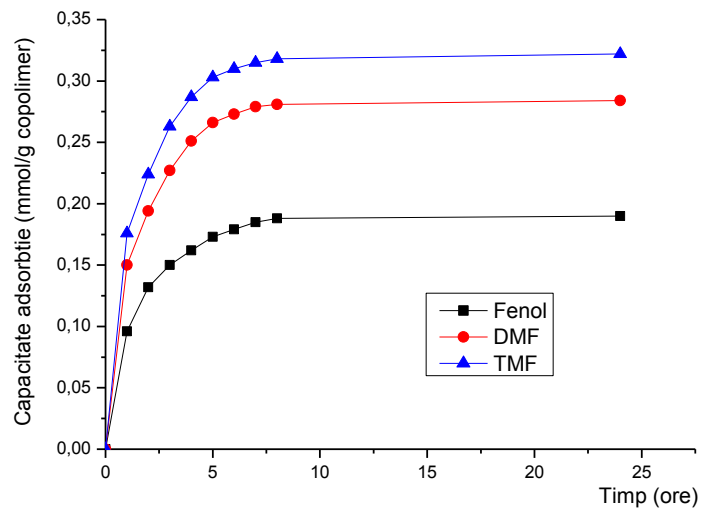


Figura 112 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție în timp pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 298 K, pe copolimerul P-p-AF-iPrAm



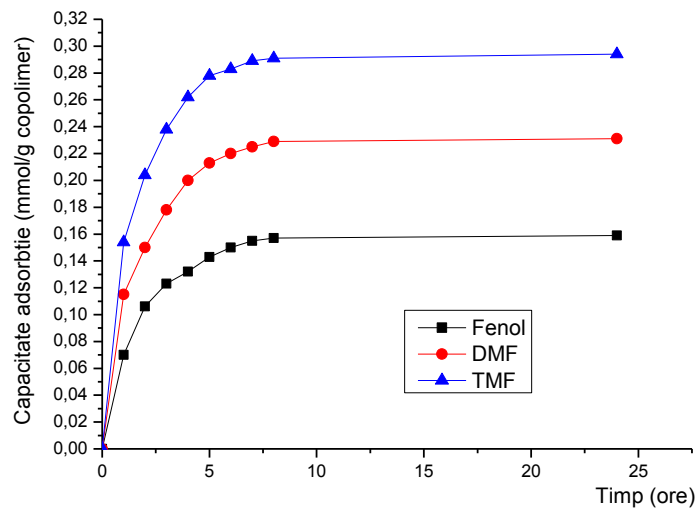


Figura 113 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție în timp pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 298 K, pe copolimerul P-o-AF-iPrAm

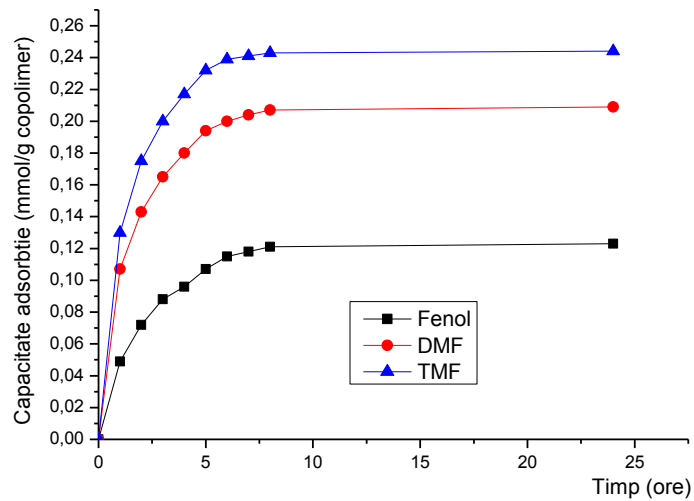


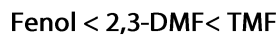
Figura 114 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție în timp pentru fenol, 2,3-DMF și TMF, la temperatura de 298 K, pe copolimerul P-m-AF-iPrAm

Din datele prezentate în Figurile 108-114 se pot trage o serie de concluzii referitoare la comportarea în calitate de adsorbant a copolimerilor funcționalizați cu grupări de tip amino-acid fosfonic:

7. Se constată că toți adsorbantii polimeri modificați prin funcționalizare cu grupări amino-acid fosfonic prezintă capacități de adsorbție la echilibru de 3-4 ori mai mari decât copolimerul sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat (vezi Tabelul 2-4 și Figurile 1-3)
8. Capacitatea de adsorbție a matricilor polimerice funcționalizate depinde de modul de orientare pe nucleul aromatic a grupării de tip amino-acid fosfonic introdusă prin reacții polimer analoge, eficiența adsorbantilor polimeri crescând în ordinea:



9. Capacitatea de adsorbție a matricilor polimerice funcționalizate depinde de natura și structura derivatului fenolic adsorbit, foarte probabil datorită modificărilor de solubilitate în seria derivaților fenolici și a polarității substratului adsorbit afectând compatibilitatea cu centrele active ale adsorbantului polimer și intensitatea forțelor de interacțiune între substrat și centrele active. În ordine crescătoare a capacității de adsorbție derivații fenolici se plasează în secvența:



10. Pe intervalul relativ mic de temperatură în care au fost efectuate studiile experimentale se poate constata o scădere ușoară a capacității de adsorbție la creșterea temperaturii datorată foarte probabil preponderenței efectelor termodinamice față de cele de natură cinetică.
11. Comportarea cea mai eficientă în calitate de adsorbant față de derivații fenolici substituiți a fost obținută în cazul adsorbantului polimer **P-p-AF-iPrAm**, capacitatea de adsorbție la echilibru a acestuia fiind: 0,190 mmol.g<sup>-1</sup> fata de fenol, 0,288 mmol.g<sup>-1</sup> fata de 2,3-DMF și 0,326 mmol.g<sup>-1</sup> fata de TMF.

### 3.2.2. Izoterme de adsorbție

#### 3.2.2.1. Izoterma de adsorbție Langmuir

Pentru a verifica dacă adsorbția derivaților fenolici pe adsorbantii polimeri P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și respectiv P-m-AF-iPrAm se produce în condițiile respectării ipotezelor Langmuir se reprezintă grafic izotermele Langmuir în forma lor liniarizată, în vederea determinării constantei termodinamice a echilibrului de adsorbție-desorbție,  $K$ , a coeficientului de adsorbție la saturarea suprafeței adsorbantului în strat monomolecular,  $\Gamma_{\max}$  și a coeficientului de separare,  $R_L$ . Gradul de corelare a datelor se apreciază prin coeficientul de determinare  $R^2$ .

$$\frac{C_e}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}K} + \frac{C_e}{\Gamma_{\max}} \quad (32)$$

Tabelul 45. Valoarea concentrației inițiale, a concentrației la echilibru și a coeficientului de adsorbție, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și TMF pe copolimerul P-p-AF-iPrAm

Adsorbat	Temperatura							
	293 K		298 K		303 K		308 K	
Fenol	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
$C_i$								
3,000	1,457	0,193	1,480	0,190	1,492	0,189	1,519	0,185
2,500	1,175	0,166	1,197	0,163	1,210	0,161	1,234	0,158
2,000	0,907	0,137	0,927	0,134	0,939	0,133	0,961	0,130
1,000	0,417	0,073	0,430	0,071	0,438	0,070	0,452	0,069
2,3-DMF	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
3,000	0,697	0,288	0,728	0,284	0,748	0,282	0,761	0,280
2,500	0,528	0,247	0,559	0,243	0,579	0,240	0,596	0,238
2,000	0,377	0,203	0,406	0,199	0,427	0,197	0,444	0,195
1,000	0,140	0,108	0,16	0,105	0,175	0,103	0,187	0,102
TMF	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
3,000	0,394	0,326	0,422	0,322	0,439	0,320	0,449	0,319
2,500	0,305	0,274	0,333	0,271	0,351	0,269	0,365	0,267
2,000	0,224	0,222	0,251	0,219	0,271	0,216	0,285	0,214
1,000	0,092	0,114	0,110	0,111	0,124	0,110	0,135	0,108

Concentrațiile  $C_i$  și  $C_e$  exprimate în  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   
 Coeficienții de adsorbție  $\Gamma$ , exprimați în  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  de copolimer

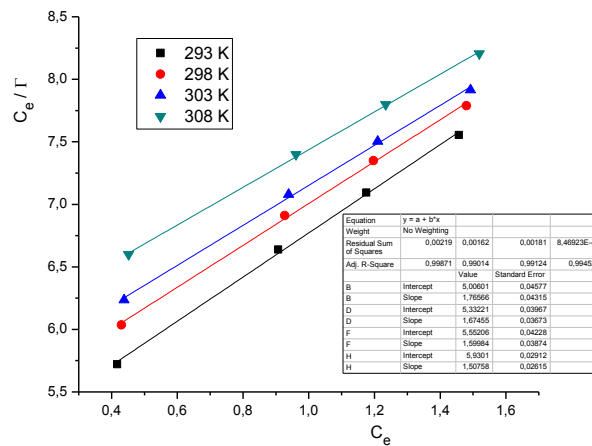


Figura 115 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate în cazul adsorbției fenolului pe adsorbantul P-p-AF-iPrAm

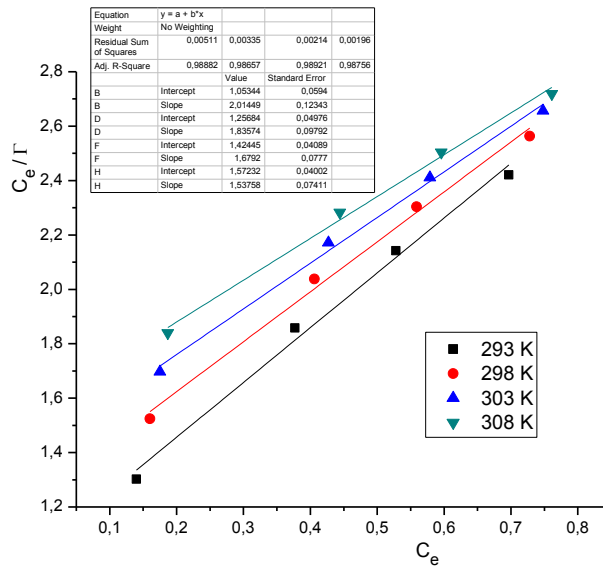


Figura 116 -- Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate în cazul adsorbției 2,3-DMF pe adsorbantul P-p-AF-iPrAm

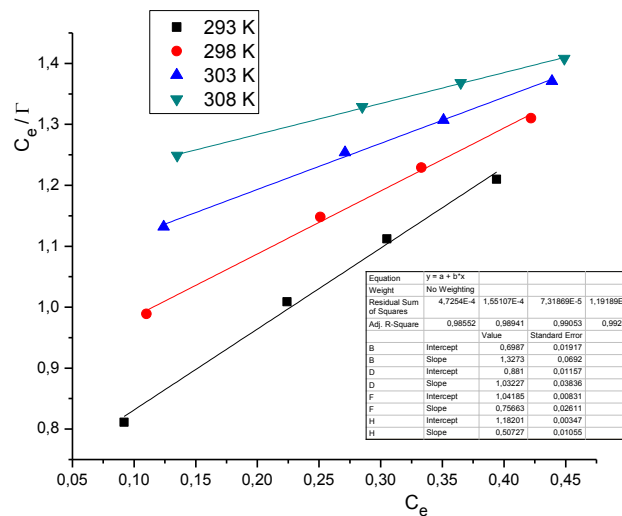


Figura 117 -- Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate în cazul adsorbției TMF pe adsorbantul P-p-AF-iPrAm

Din parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate au fost calculate valorile constante termodinamice a echilibrului de adsorbție-desorbție și coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular,  $\Gamma_{max}$  la 4 temperaturi, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și respectiv TMF pe adsorbantul polimer P-p-AF-iPrAm. Rezultatele obținute sunt prezentate sintetic în Tabelul 48.

Tabelul 46. Valoarea concentrației inițiale, a concentrației la echilibru și a coeficientului de adsorbție, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și TMF pe copolimerul P-o-AF-iPrAm

Adsorbat	Temperatura							
	293 K		298 K		303 K		308 K	
<b>Fenol</b>	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
$C_i$								
3,000	1,704	0,162	1,727	0,159	1,746	0,157	1,766	0,154
2,500	1,388	0,139	1,409	0,136	1,427	0,134	1,446	0,132
2,000	1,083	0,115	1,102	0,112	1,118	0,110	1,135	0,108
1,000	0,511	0,061	0,523	0,060	0,533	0,058	0,544	0,057
<b>2,3-DMF</b>	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
$C_i$								
3,000	1,128	0,234	1,151	0,231	1,170	0,229	1,197	0,225
2,500	0,877	0,203	0,900	0,200	0,919	0,198	0,946	0,194
2,000	0,647	0,169	0,669	0,166	0,688	0,164	0,713	0,161
1,000	0,261	0,092	0,277	0,090	0,290	0,089	0,308	0,087
<b>TMF</b>	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$
$C_i$								
3,000	0,624	0,297	0,650	0,294	0,671	0,291	0,685	0,289
2,500	0,480	0,253	0,507	0,249	0,528	0,247	0,545	0,244
2,000	0,351	0,206	0,376	0,203	0,397	0,200	0,415	0,198
1,000	0,140	0,108	0,157	0,105	0,172	0,104	0,185	0,102

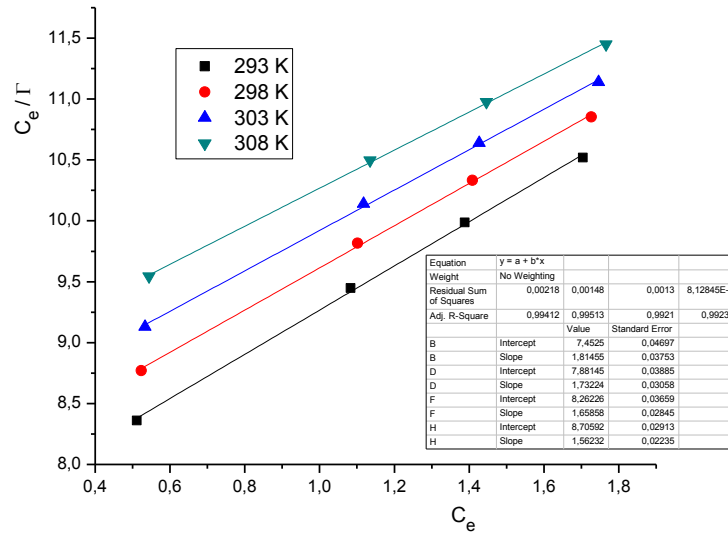
Concentrațiile  $C_i$  și  $C_e$  exprimate în  $\text{mmol.L}^{-1}$ Coeficienții de adsorbție  $\Gamma$ , exprimați în  $\text{mmol.g}^{-1}$  de copolimer

Figura 118 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Langmuir în cazul adsorbției fenolului pe adsorbantul P-o-AF-iPrAm



Figura 119 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Langmuir în cazul adsorbției 2,3-DMF pe adsorbantul P-o-AF-iPrAm

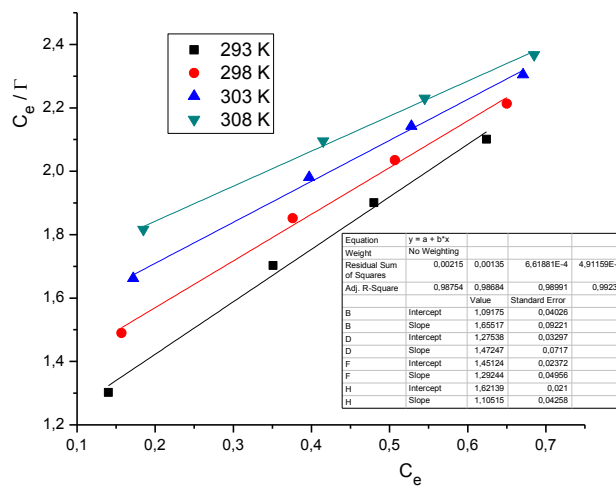


Figura 120 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Langmuir în cazul adsorbției TMF pe adsorbantul P-o-AF-iPrAm

Din parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate au fost calculate valorile constantei termodinamice a echilibrului de adsorbție-desorbție și coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular,  $\Gamma_{max}$ , la 4 temperaturi, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și respectiv TMF pe adsorbantul polymer P-o-AF-iPrAm. Rezultatele obținute sunt prezentate sintetic în Tabelul 48.

Tabelul 47. Valoarea concentrației inițiale, a concentrației la echilibru și a coeficientului de adsorbție, la diferite temperaturi, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și TMF pe copolimerul P-m-AF-iPrAm

Adsorbat	Temperatura								
	293 K		298 K		303 K		308 K		
<b>Fenol</b>	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	
	3,000	1,988	0,127	2,017	0,123	2,038	0,120	2,058	0,118
	2,500	1,633	0,108	1,659	0,105	1,679	0,103	1,697	0,100
	2,000	1,287	0,089	1,309	0,086	1,326	0,084	1,342	0,082
	1,000	0,622	0,047	0,635	0,046	0,645	0,044	0,655	0,043
<b>2,3-DMF</b>	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	
	3,000	1,301	0,212	1,327	0,209	1,344	0,207	1,357	0,205
	2,500	1,033	0,183	1,057	0,180	1,075	0,178	1,089	0,176
	2,000	0,782	0,152	0,805	0,149	0,821	0,147	0,835	0,146
	1,000	0,341	0,082	0,356	0,081	0,368	0,079	0,377	0,078
<b>TMF</b>	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	$C_e$	$\Gamma$	
	3,000	1,022	0,247	1,047	0,244	1,052	0,244	1,074	0,241
	2,500	0,796	0,213	0,821	0,210	0,828	0,209	0,850	0,206
	2,000	0,588	0,177	0,612	0,174	0,621	0,172	0,642	0,170
	1,000	0,240	0,095	0,257	0,093	0,265	0,092	0,279	0,090

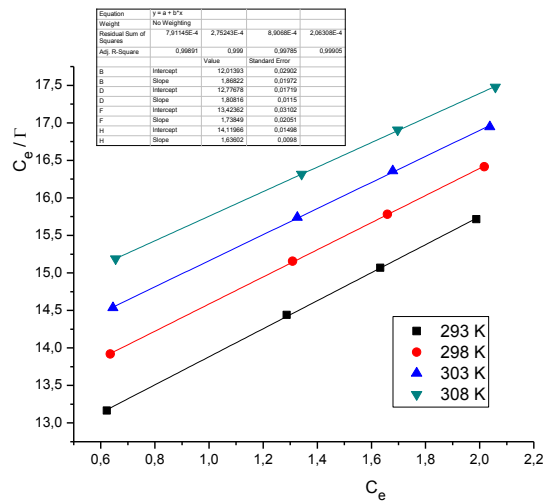
Concentrațiile  $C_i$  și  $C_e$  exprimate în  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Coeficienții de adsorbție  $\Gamma$ , exprimați în  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  de copolimer

Figura 121 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Langmuir în cazul adsorbției fenolului pe adsorbantul P-m-AF-iPrAm

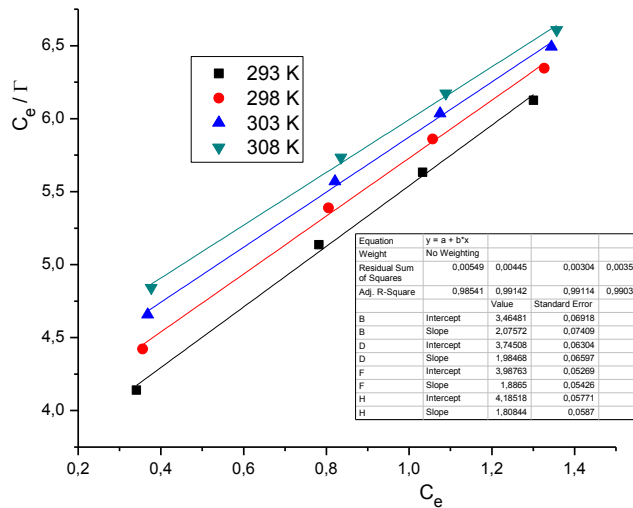


Figura 122 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Langmuir în cazul adsorbției 2,3-DMF pe adsorbantul P-m-AF-iPrAm

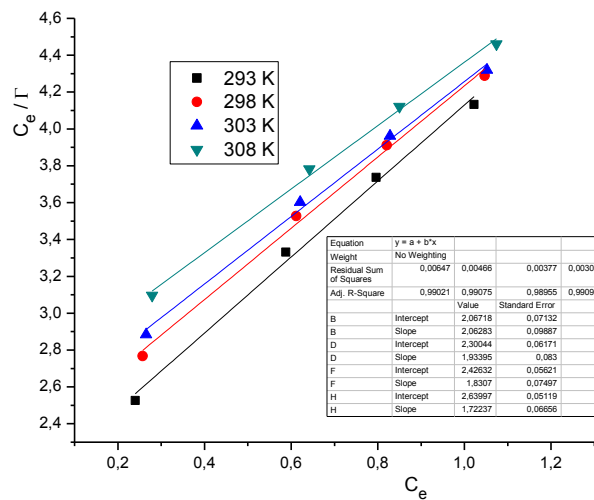


Figura 123 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Langmuir în cazul adsorbției TMF pe adsorbantul P-m-AF-iPrAm

Din parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate au fost calculate valorile constante termodinamice a echilibrului de adsorbție-desorbție și coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular,  $\Gamma_{max}$ , la 4 temperaturi, în cazul adsorbției fenolului, 2,3-DMF și respectiv TMF pe adsorbantul polimer P-m-AF-iPrAm. Rezultatele obținute sunt prezentate sintetic în Tabelul 48.



### 3.2.2.2. Determinarea parametrilor termodinamici de adsorbție

Valorile parametrilor de adsorbție au fost determinate aplicând procedurile prezentate anterior (Cap. 2.1.7) utilizând ecuația:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (34)$$

care este respectată în toate cazurile studiate, fapt reflectat de valorile practic unitare ale coeficienților de corelare. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 48 și Figurile 117-119.

Tabelul 48. Valorile constantei termodinamice de echilibru, a coeficientului de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular și a parametrilor termodinamici de adsorbție determinați prin aplicarea modelului izotermei de adsorbție Langmuir

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura K	K	$\Gamma_{\max}$	R <sup>2</sup>	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )
P-p-AF-iPrAm	Fenol	293	0,353	0,566	0,9987	-16,105	-63,620
		298	0,314	0,597	0,9901		
		303	0,288	0,625	0,9912		
		308	0,254	0,663	0,9945		
	2,3-DMF	293	1,912	0,496	0,9888	-33,409	-108,789
		298	1,461	0,545	0,9866		
		303	1,179	0,596	0,9892		
		308	0,978	0,650	0,9876		
	TMF	293	1,900	0,753	0,9855	-44,837	-161,531
		298	1,172	0,774	0,9894		
		303	0,726	0,802	0,9905		
		308	0,429	0,826	0,9924		
P-o-AF-iPrAm	Fenol	293	0,243	0,551	0,9941	-15,067	-63,155
		298	0,220	0,577	0,9951		
		303	0,201	0,603	0,9921		
		308	0,179	0,640	0,9923		
	2,3-DMF	293	1,018	0,433	0,9872	-21,139	-71,970
		298	0,881	0,455	0,9902		
		303	0,781	0,475	0,9891		
		308	0,662	0,507	0,9900		
	TMF	293	1,516	0,604	0,9875	-39,866	-132,591
		298	1,154	0,679	0,9868		
		303	0,890	0,773	0,9899		
		308	0,682	0,845	0,9924		
P-m-AF-iPrAm	Fenol	293	0,156	0,535	0,9989	-15,030	-66,690
		298	0,142	0,553	0,9990		
		303	0,130	0,575	0,9979		
		308	0,115	0,611	0,9991		
	2,3-DMF	293	0,599	0,482	0,9854	-16,447	-60,437
		298	0,530	0,504	0,9914		
		303	0,473	0,530	0,9911		
		308	0,432	0,553	0,9903		
	TMF	293	0,998	0,485	0,9902	-20,817	-71,140
		298	0,841	0,517	0,9908		
		303	0,754	0,546	0,9896		
		308	0,652	0,581	0,9910		

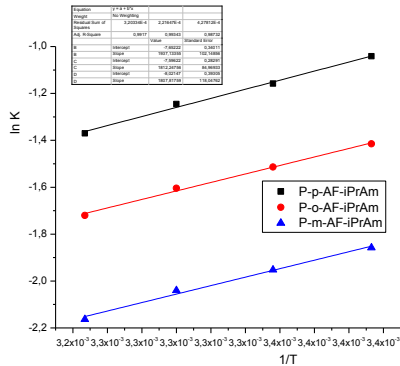


Figura 124 – Reprezentarea grafică  $\ln K = f(1/T)$  în cazul adsorbției fenolului pe adsorbânți polimeri

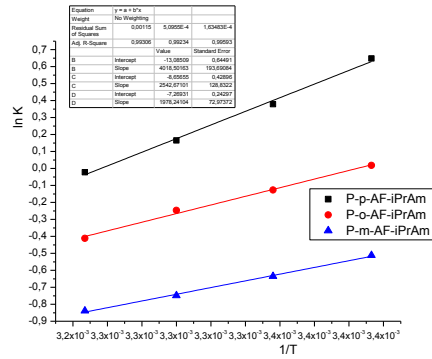


Figura 125 – Reprezentarea grafică  $\ln K = f(1/T)$  în cazul adsorbției 2,3-DMF pe adsorbânți polimeri

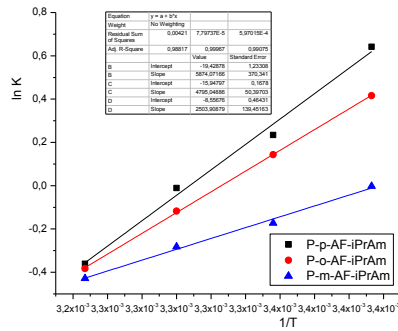


Figura 126 – Reprezentarea grafică  $\ln K = f(1/T)$  în cazul adsorbției TMF pe adsorbânții polimeri

Valorile coeficientului de separare  $R_L$  pentru adsorbția de fenol, 2,3-DMF și TMF pe suporturile polimerice funcționalizate cu grupări de tip amino-acid-fosforic la 293 K, 298 K, 303 K și 308 K sunt prezentate în tabelul 49:

Tabel 49 –Valorile coeficientului de separare  $R_L$  în cazul adsorbției derivaților fenolici pe suporturi polimere funcționalizate cu grupări de tip amino-acid-fosfonic

Substrat adsorbit	Temperatura K	$C_0$	$R_L$ P-p-AF-iPrAm	$R_L$ P-o-AF-iPrAm	$R_L$ P-m-AF-iPrAm
Fenol	293	3,000	0,486	0,578	0,681
		2,500	0,531	0,622	0,719
		2,000	0,586	0,673	0,762
		1,000	0,739	0,805	0,865
	298	3,000	0,515	0,602	0,701
		2,500	0,560	0,645	0,738
		2,000	0,614	0,694	0,779
		1,000	0,761	0,820	0,876
	303	3,000	0,536	0,624	0,719
		2,500	0,581	0,666	0,755
		2,000	0,635	0,713	0,794
		1,000	0,776	0,833	0,885
	308	3,000	0,568	0,651	0,743
		2,500	0,612	0,691	0,777
		2,000	0,663	0,736	0,813
		1,000	0,797	0,848	0,897
2,3-DMF	293	3,000	0,148	0,247	0,358
		2,500	0,173	0,282	0,400
		2,000	0,207	0,329	0,455
		1,000	0,343	0,496	0,625
	298	3,000	0,186	0,274	0,386
		2,500	0,215	0,312	0,430
		2,000	0,255	0,362	0,485
		1,000	0,406	0,532	0,654
	303	3,000	0,220	0,299	0,413
		2,500	0,253	0,339	0,458
		2,000	0,298	0,390	0,514
		1,000	0,459	0,561	0,679
	308	3,000	0,254	0,335	0,436
		2,500	0,290	0,377	0,481
		2,000	0,338	0,430	0,536
		1,000	0,506	0,602	0,698
TMF	293	3,000	0,149	0,180	0,250
		2,500	0,174	0,209	0,286
		2,000	0,208	0,248	0,334
		1,000	0,345	0,397	0,501
	298	3,000	0,221	0,224	0,284
		2,500	0,254	0,257	0,322
		2,000	0,299	0,302	0,373
		1,000	0,460	0,464	0,543
	303	3,000	0,315	0,272	0,307
		2,500	0,355	0,310	0,347
		2,000	0,408	0,360	0,399
		1,000	0,579	0,529	0,570
	308	3,000	0,437	0,328	0,338
		2,500	0,483	0,370	0,380
		2,000	0,538	0,423	0,434
		1,000	0,700	0,595	0,605

Prin analiza datelor prezentate în tabelul 24 se constată faptul că valorile coeficientului de separare sunt cuprinse în toate cazurile între 0 și 1 ceea ce semnifică o adsorbție favorabilă a derivaților fenolici pe suporturile polimere studiate.

### 3.2.2.3. Izotermele de adsorbție Freundlich

Se reprezintă grafic forma liniarizată a izotermei Freundlich pentru procesul de adsorbție a fenolului, 2,3-DMF și TMFului din soluție apoasă pe copolimerii funcționaliți P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și respectiv P-m-AF-iPrAm la cele 4 temperaturi: 293 K, 298 K, 303 K și 308 K:

$$\ln a = \ln \alpha + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (36)$$

Tabel 50. Valoarea parametrilor necesari reprezentării grafice a izotermei Freundlich în cazul adsorbției fenolului pe copolimerii funcționaliți cu grupări acid fosfonic-amină

P-p-AF-iPrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	0,376	-1,645	0,392	-1,661	0,400	-1,666	0,418	-1,687
2,500	0,161	-1,796	0,180	-1,814	0,191	-1,826	0,210	-1,845
2,000	-0,098	-1,988	-0,076	-2,010	-0,063	-2,017	-0,040	-2,040
1,000	-0,875	-2,617	-0,844	-2,645	-0,826	-2,659	-0,794	-2,674
P-o-AF-iPrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
3,000	0,533	-1,820	0,546	-1,839	0,557	-1,852	0,569	-1,871
2,500	0,328	-1,973	0,343	-1,995	0,356	-2,010	0,369	-2,025
2,000	0,080	-2,163	0,097	-2,189	0,112	-2,207	0,127	-2,226
1,000	-0,671	-2,797	-0,648	-2,813	-0,629	-2,847	-0,609	-2,865
P-m-AF-iPrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
3,000	0,687	-2,064	0,702	-2,096	0,712	-2,120	0,722	-2,137
2,500	0,490	-2,226	0,506	-2,254	0,518	-2,273	0,529	-2,303
2,000	0,252	-2,419	0,269	-2,453	0,282	-2,477	0,294	-2,501
1,000	-0,475	-3,058	-0,454	-3,079	-0,439	-3,124	-0,423	-3,147

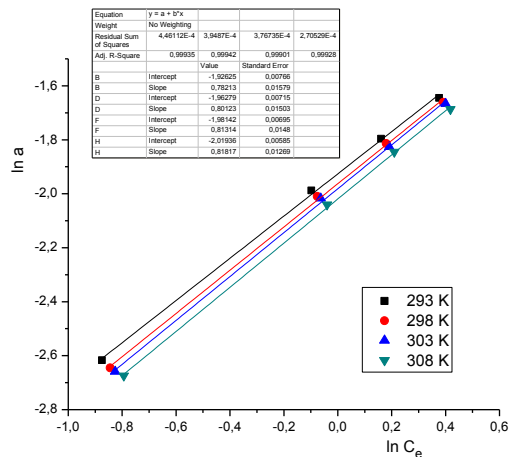


Figura 127 - Reprezentarea grafică a izotermele de adsorbție Freundlich in cazul adsorbției fenolului pe copolimerul P-p-AF-iPrAm

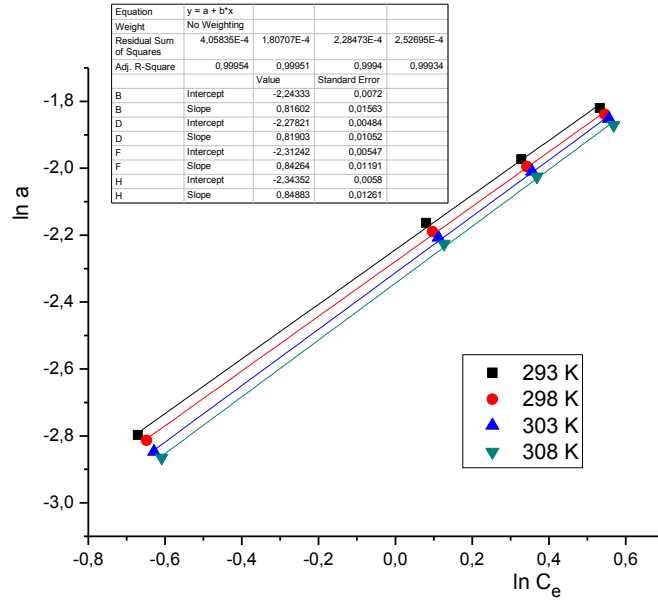


Figura 128 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Freundlich in cazul adsorbției fenolului pe copolimerul P-o-AF-iPrAm

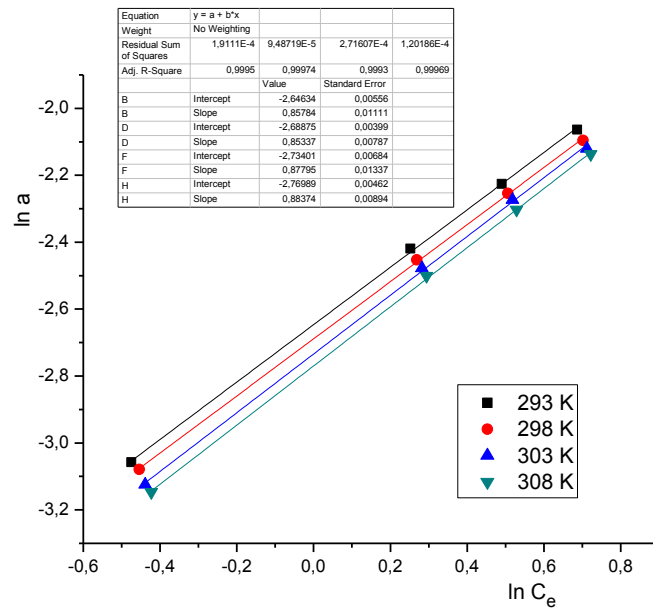


Figura 129 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Freundlich in cazul adsorbției fenolului pe copolimerul P-m-AF-iPrAm

Tabel 51. Valoarea parametrilor necesari reprezentării grafice a izotermei Freundlich în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerii funcționalizați cu grupări acid fosfonic-amină

P-p-AF-iPrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	-0,361	-1,245	-0,317	-1,259	-0,290	-1,266	-0,273	-1,273
2,500	-0,639	-1,398	-0,582	-1,415	-0,546	-1,427	-0,518	-1,435
2,000	-0,976	-1,595	-0,901	-1,614	-0,851	-1,625	-0,812	-1,635
1,000	-1,966	-2,226	-1,833	-2,254	-1,743	-2,273	-1,677	-2,283
P-o-AF-iPrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	0,120	-1,452	0,141	-1,465	0,157	-1,474	0,180	-1,492
2,500	-0,131	-1,595	-0,105	-1,609	-0,084	-1,619	-0,056	-1,640
2,000	-0,435	-1,778	-0,402	-1,796	-0,374	-1,808	-0,338	-1,826
1,000	-1,343	-2,386	-1,284	-2,408	-1,238	-2,419	-1,178	-2,442
P-m-AF-iPrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	0,263	-1,551	0,283	-1,565	0,296	-1,575	0,305	-1,585
2,500	0,032	-1,698	0,055	-1,715	0,072	-1,726	0,085	-1,737
2,000	-0,246	-1,884	-0,217	-1,904	-0,197	-1,917	-0,180	-1,924
1,000	-1,076	-2,501	-1,033	-2,513	-1,000	-2,538	-0,976	-2,551

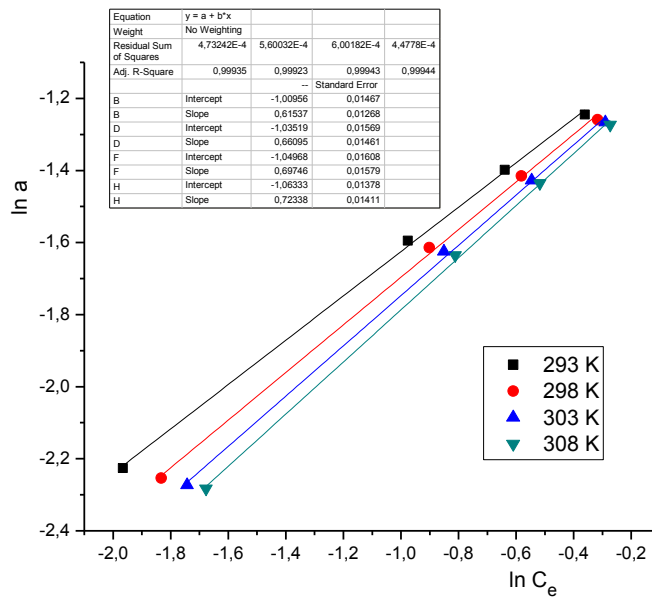


Figura 130 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul P-p-AF-iPrAm

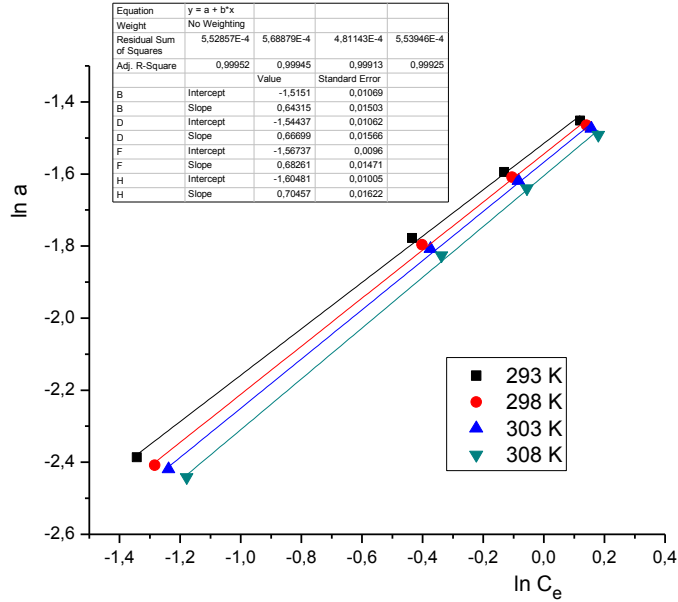


Figura 131 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Freundlich in cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul P-o-AF-iPrAm

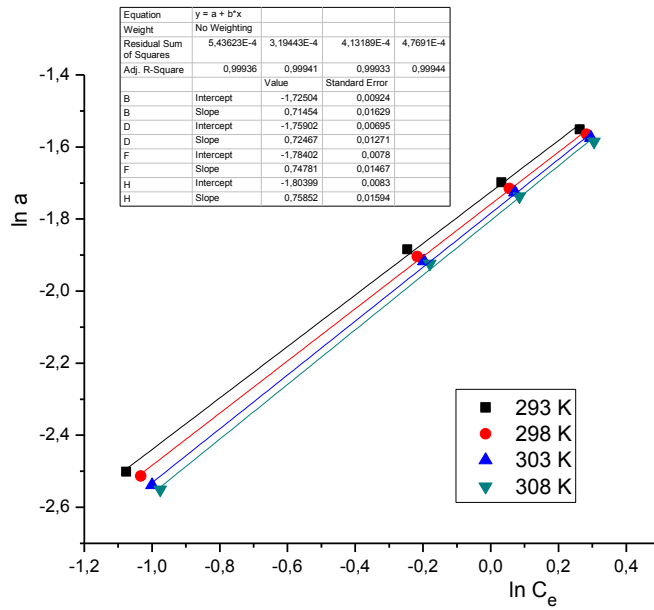


Figura 132 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Freundlich in cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul P-m-AF-iPrAm

Tabel 52. Valoarea parametrilor necesari reprezentării grafice a izotermei Freundlich în cazul adsorbției TMF pe copolimerii funcționalizați cu grupări grupări acid fosfonic-amină

P-p-AF-iPrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	-0,931	-1,121	-0,863	-1,133	-0,823	-1,139	-0,801	-1,143
2,500	-1,187	-1,295	-1,100	-1,306	-1,047	-1,313	-1,008	-1,321
2,000	-1,496	-1,505	-1,382	-1,519	-1,306	-1,532	-1,255	-1,542
1,000	-2,386	-2,172	-2,207	-2,198	-2,087	-2,207	-2,002	-2,226
P-o-AF-iPrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	-0,472	-1,214	-0,431	-1,224	-0,399	-1,234	-0,378	-1,241
2,500	-0,734	-1,374	-0,679	-1,390	-0,639	-1,398	-0,607	-1,411
2,000	-1,047	-1,580	-0,978	-1,595	-0,924	-1,609	-0,879	-1,619
1,000	-1,966	-2,226	-1,852	-2,254	-1,760	-2,263	-1,687	-2,283
P-m-AF-iPrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$	$\ln C_e$	$\ln a$
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]								
3,000	0,022	-1,398	0,046	-1,411	0,051	-1,411	0,071	-1,423
2,500	-0,228	-1,546	-0,197	-1,561	-0,189	-1,565	-0,163	-1,580
2,000	-0,531	-1,732	-0,491	-1,749	-0,476	-1,760	-0,443	-1,772
1,000	-1,427	-2,354	-1,359	-2,375	-1,328	-2,386	-1,277	-2,408

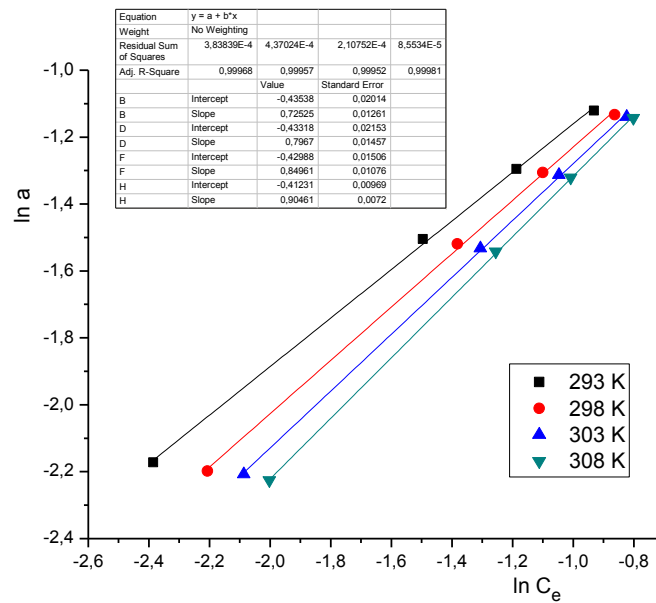


Figura 133 - Reprezentarea grafică a izotermei de adsorbție Freundlich în cazul adsorbției TMF pe copolimerul P-p-AF-iPrAm



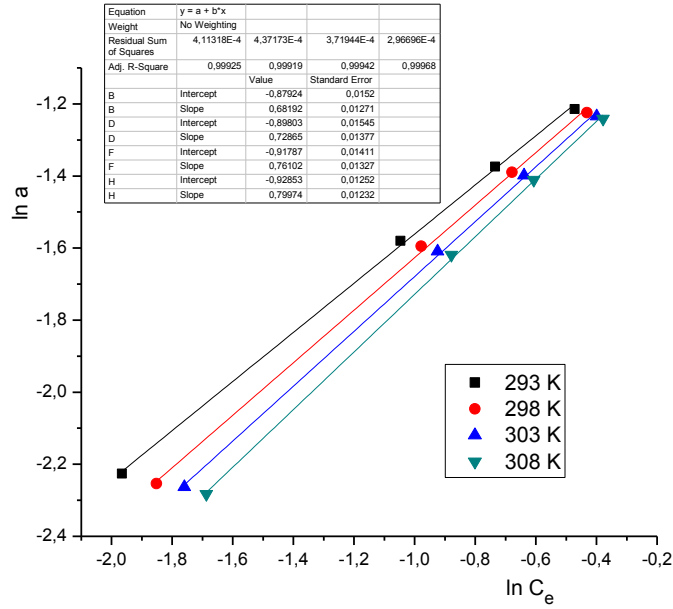


Figura 134 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Freundlich in cazul adsorbției TMF pe copolimerul P-o-AF-iPrAm

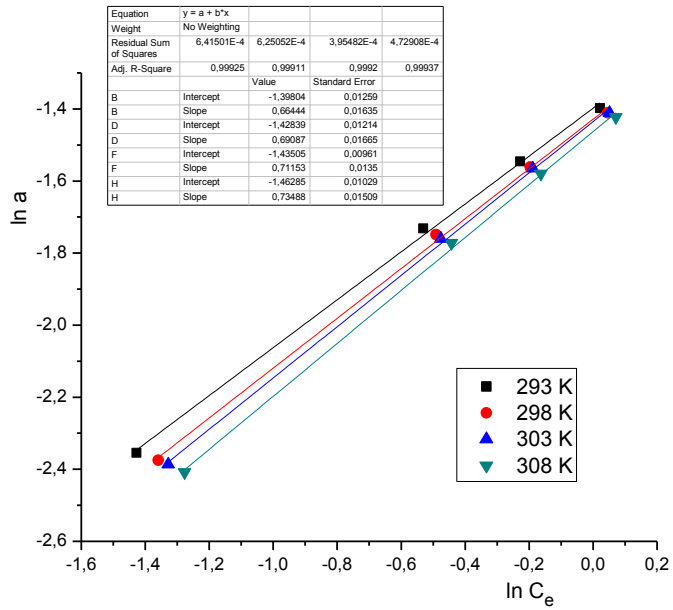


Figura 135 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Freundlich in cazul adsorbției TMF pe copolimerul P-m-AF-iPrAm

Valorile parametrilor  $\alpha$  și respectiv  $1/n$  calculați pe baza modelului izotermei Freundlich sunt prezentați în Tabelul 53.

Tabelul 53. Valorile parametrilor  $\alpha$  și respectiv  $1/n$

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura K	$\alpha$	$1/n$	R <sup>2</sup>
P-p-AF-i-PrAm	Fenol	293	0,146	0,782	0,9994
		298	0,140	0,801	0,9994
		303	0,138	0,813	0,9990
		308	0,133	0,818	0,9993
	2,3-DMF	293	0,364	0,615	0,9994
		298	0,355	0,661	0,9992
		303	0,350	0,697	0,9994
		308	0,345	0,723	0,9994
	TMF	293	0,647	0,725	0,9997
		298	0,648	0,797	0,9996
		303	0,651	0,850	0,9995
		308	0,662	0,905	0,9998
P-o-AF-i-PrAm	Fenol	293	0,106	0,816	0,9995
		298	0,102	0,819	0,9995
		303	0,099	0,842	0,9994
		308	0,096	0,849	0,9993
	2,3-DMF	293	0,220	0,643	0,9995
		298	0,213	0,667	0,9995
		303	0,209	0,683	0,9991
		308	0,201	0,705	0,9993
	TMF	293	0,415	0,682	0,9993
		298	0,407	0,729	0,9992
		303	0,399	0,761	0,9994
		308	0,395	0,800	0,9997
P-m-AF-i-PrAm	Fenol	293	0,071	0,858	0,9995
		298	0,068	0,853	0,9997
		303	0,065	0,878	0,9993
		308	0,063	0,883	0,9997
	2,3-DMF	293	0,178	0,715	0,9994
		298	0,172	0,725	0,9994
		303	0,168	0,748	0,9993
		308	0,165	0,759	0,9994
	TMF	293	0,247	0,664	0,9993
		298	0,240	0,691	0,9991
		303	0,238	0,711	0,9993
		308	0,231	0,735	0,9994

Valorile coeficienților de determinare, practice unitare, indică faptul că procesul de adsorbție este descris cu maximă acuratețe de izoterma Freundlich.

### 3.2.2.4. Izoterma de adsorbție Redlich-Peterson

Pentru calculul parametrilor din izoterma Redlich-Peterson se reprezintă grafic forma liniarizată a izotermei (41):

$$\ln\left(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1\right) = \beta \ln C_e + \ln \alpha \quad (41)$$

Tabelul 54. Date necesare pentru reprezentarea izotermei Redlich-Peterson în cazul adsorbției fenolului pe copolimeri funcționalizați cu grupări amină-acid fosforic

P-p-AF-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,376	-0,413	0,392	-0,478	0,400	-0,540	0,418	-0,611
2,500	0,161	-0,578	0,180	-0,637	0,191	-0,692	0,210	-0,764
2,000	-0,098	-0,775	-0,076	-0,826	-0,063	-0,877	-0,040	-0,939
1,000	-0,875	-1,351	-0,844	-1,365	-0,826	-1,398	-0,794	-1,425
P-o-AF-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,533	-0,644	0,546	-0,698	0,557	-0,754	0,569	-0,815
2,500	0,328	-0,803	0,343	-0,854	0,356	-0,905	0,369	-0,960
2,000	0,080	-0,994	0,097	-1,036	0,112	-1,083	0,127	-1,131
1,000	-0,671	-1,550	-0,648	-1,558	-0,629	-1,584	-0,609	-1,597
P-m-AF-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,687	-0,920	0,702	-0,971	0,712	-1,033	0,722	-1,114
2,500	0,490	-1,076	0,506	-1,122	0,518	-1,175	0,529	-1,256
2,000	0,252	-1,255	0,269	-1,298	0,282	-1,351	0,294	-1,427
1,000	-0,475	-1,763	-0,454	-1,777	-0,439	-1,815	-0,423	-1,869

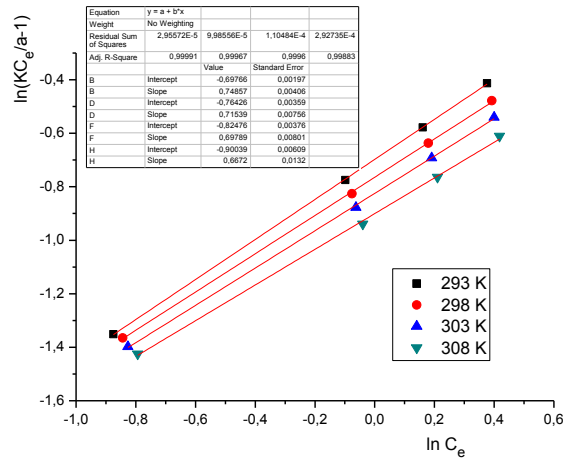


Figura 136 - Reprezentarea grafică a izotermei de adsorbție Redlich-Peterson în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-iPrAm

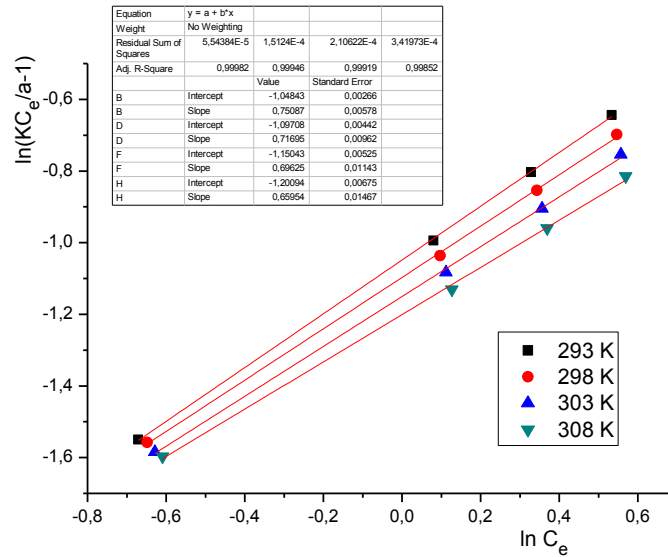


Figura 137 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Redlich-Peterson in cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-o-AF-iPrAm

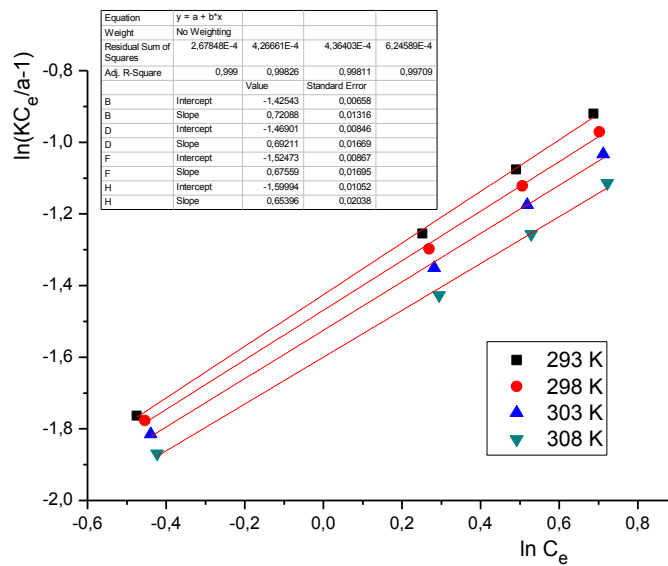


Figura 138 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Redlich-Peterson in cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-m-AF-iPrAm

Tabelul 55. Date necesare pentru reprezentarea izotermei Redlich-Peterson în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimeri funcționalizați cu grupări acid fosfonic-amină

P-p-AF-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	-0,361	0,632	-0,317	0,471	-0,290	0,349	-0,273	0,246
2,500	-0,639	0,438	-0,582	0,292	-0,546	0,178	-0,518	0,094
2,000	-0,976	0,192	-0,901	0,066	-0,851	-0,024	-0,812	-0,091
1,000	-1,966	-0,598	-1,833	-0,604	-1,743	-0,608	-1,677	-0,612
P-o-AF-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,120	0,516	0,141	0,425	0,157	0,357	0,180	0,266
2,500	-0,131	0,336	-0,105	0,252	-0,084	0,190	-0,056	0,108
2,000	-0,435	0,116	-0,402	0,042	-0,374	-0,007	-0,338	-0,080
1,000	-1,343	-0,565	-1,284	-0,585	-1,238	-0,594	-1,178	-0,606
P-m-AF-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,263	0,107	0,283	0,042	0,296	-0,020	0,305	-0,066
2,500	0,032	-0,058	0,055	-0,120	0,072	-0,174	0,085	-0,212
2,000	-0,246	-0,259	-0,217	-0,307	-0,197	-0,358	-0,180	-0,386
1,000	-1,076	-0,848	-1,033	-0,858	-1,000	-0,866	-0,976	-0,871

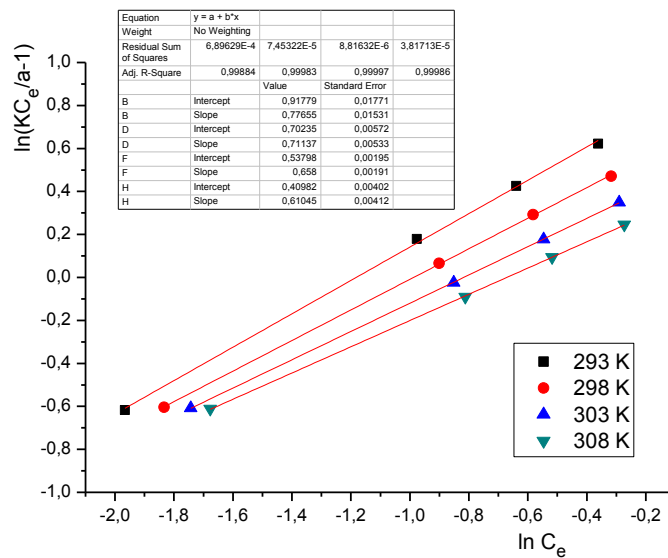


Figura 139- Reprezentarea grafică a izotermei de adsorbție Redlich-Peterson în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-i-PrAm

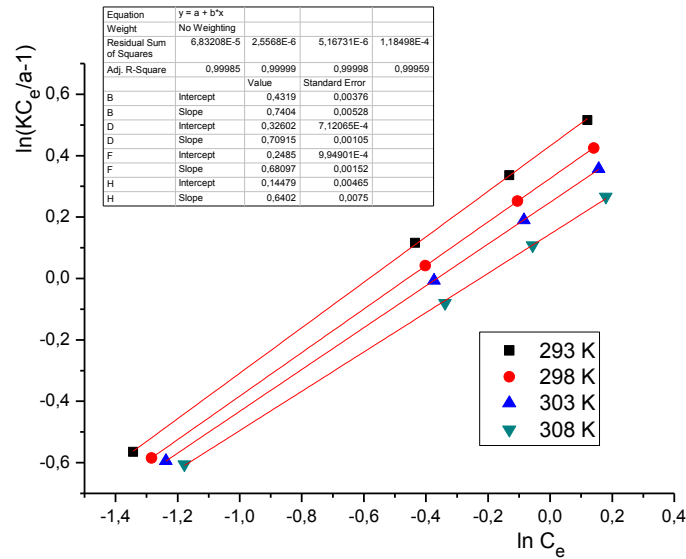


Figura 140 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Redlich-Peterson în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-o-AF-iPrAm

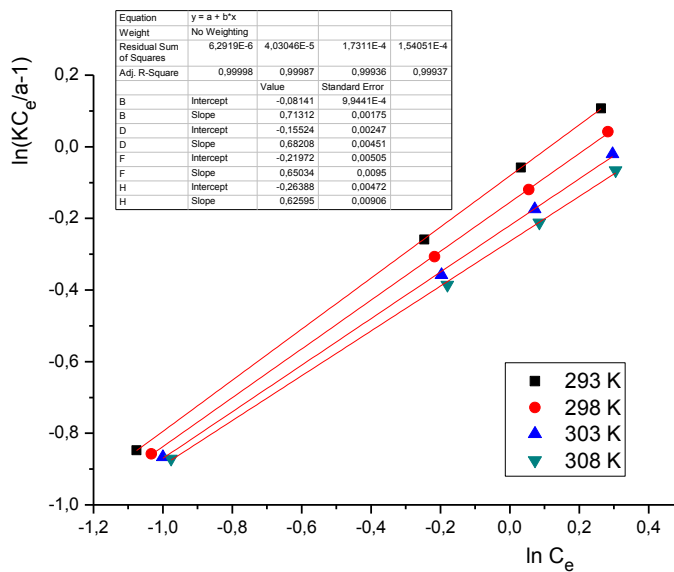


Figura 141 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Redlich-Peterson în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-m-AF-iPrAm

Tabelul 56. Date necesare pentru reprezentarea izotermei Redlich-Peterson  
în cazul adsorbției TMF pe copolimeri funcționalizați cu grupări acid fosfonic-amină

P-p-AF-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	-0,931	-0,134	-0,863	-0,391	-0,823	-0,624	-0,801	-0,846
2,500	-1,187	-0,324	-1,100	-0,556	-1,047	-0,769	-1,008	-0,946
2,000	-1,496	-0,573	-1,382	-0,756	-1,306	-0,905	-1,255	-1,052
1,000	-2,386	-1,361	-2,207	-1,326	-2,087	-1,316	-2,002	-1,319
P-o-AF-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	-0,472	0,187	-0,431	0,035	-0,399	-0,109	-0,378	-0,248
2,500	-0,734	-0,004	-0,679	-0,137	-0,639	-0,271	-0,607	-0,390
2,000	-1,047	-0,238	-0,978	-0,351	-0,924	-0,461	-0,879	-0,553
1,000	-1,966	-1,001	-1,852	-0,992	-1,760	-1,001	-1,687	-1,006
P-m-AF-i-PrAm	293 K		298 K		303 K		308 K	
$C_i$ [mmol.L <sup>-1</sup> ]	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$	$\ln C_e$	$\ln(K_{RP} \frac{C_e}{a} - 1)$
3,000	0,022	0,320	0,046	0,221	0,051	0,156	0,071	0,080
2,500	-0,228	0,139	-0,197	0,049	-0,189	-0,011	-0,163	-0,078
2,000	-0,531	-0,088	-0,491	-0,164	-0,476	-0,213	-0,443	-0,266
1,000	-1,427	-0,793	-1,359	-0,799	-1,328	-0,803	-1,277	-0,808

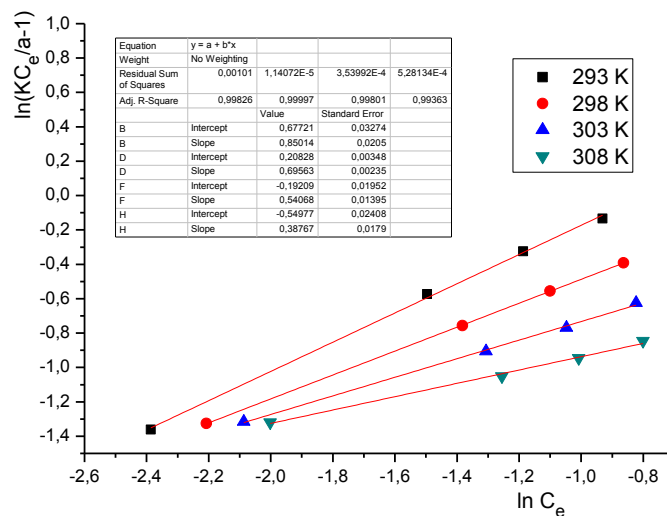


Figura 142 - Reprezentarea grafică a izotermei de adsorbție Redlich-Peterson în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-i-PrAm

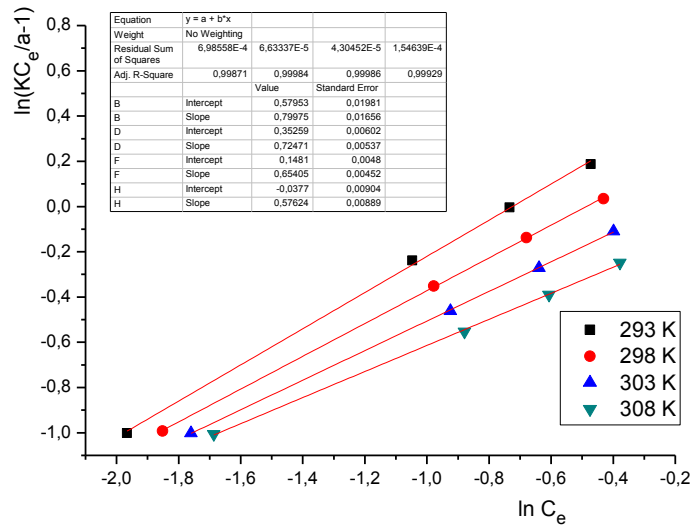


Figura 143 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Redlich-Peterson in cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-o-AF-iPrAm

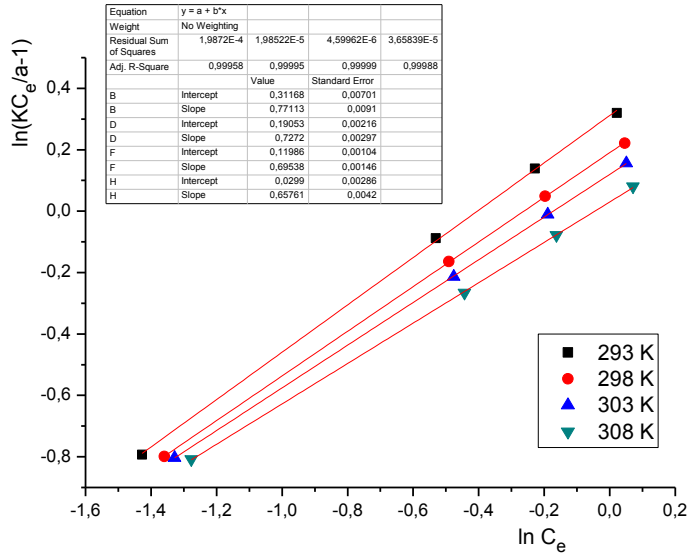


Figura 144 - Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție Redlich-Peterson in cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-m-AF-iPrAm



Valorile parametrilor  $\alpha$ ,  $\beta$  și respectiv  $K_{RP}$  calculați pe baza izotermei Redlich-Peterson sunt prezentate în Tabelul 57.

Tabelul 57. Valorile parametrilor  $\alpha$ ,  $\beta$  și respectiv  $K_{RP}$  calculați pe baza izotermei Redlich-Peterson

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura K	$\alpha$	$\beta$	$K_{RP}$	$R^2$
P-p-AF-iPrAm	Fenol	293	0,498	0,749	0,220	0,9999
		298	0,466	0,715	0,208	0,9997
		303	0,438	0,698	0,200	0,9996
		308	0,406	0,667	0,188	0,9989
	2,3-DMF	293	2,504	0,777	1,182	0,9988
		298	2,018	0,711	1,015	0,9998
		303	1,713	0,658	0,910	0,9999
		308	1,507	0,610	0,838	0,9999
	TMF	293	1,968	0,850	1,550	0,9983
		298	1,232	0,695	1,280	0,9999
		303	0,825	0,550	1,120	0,9980
		308	0,577	0,388	1,015	0,9936
P-o-AF-iPrAm	Fenol	293	0,350	0,751	0,145	0,9998
		298	0,334	0,717	0,138	0,9995
		303	0,317	0,696	0,132	0,9992
		308	0,301	0,660	0,126	0,9985
	2,3-DMF	293	1,540	0,740	0,555	0,9999
		298	1,385	0,709	0,508	0,9999
		303	1,282	0,681	0,475	0,9999
		308	1,156	0,640	0,434	0,9996
	TMF	293	1,785	0,800	1,050	0,9987
		298	1,423	0,725	0,920	0,9998
		303	1,160	0,654	0,823	0,9999
		308	0,963	0,576	0,752	0,9993
P-m-AF-iPrAm	Fenol	293	0,240	0,721	0,089	0,9990
		298	0,230	0,692	0,084	0,9983
		303	0,218	0,676	0,080	0,9981
		308	0,202	0,654	0,076	0,9971
	2,3-DMF	293	0,922	0,713	0,345	0,9999
		298	0,856	0,682	0,322	0,9999
		303	0,803	0,650	0,305	0,9994
		308	0,768	0,626	0,293	0,9994
	TMF	293	1,365	0,771	0,575	0,9996
		298	1,210	0,727	0,524	0,9999
		303	1,127	0,695	0,502	0,9999
		308	1,030	0,658	0,467	0,9999

Se constată că datele experimentale respectă cu mare acuratețe modelul izotermei Redlich-Peterson, valorile coeficienților de determinare fiind practic unitare

### 3.2.3. Studiul cinetic al adsorbției fenolului, 2,3-DMF și TMF pe copolimerii P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și respectiv P-m-AF-iPrAm

#### 3.2.3.1. Cinetica de pseudo-ordin 1

Pentru a studia din punct de vedere cinetic procesul de adsorbție al compușilor fenolici pe copolimerii funcționalizați P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și respectiv P-m-AF-iPrAm, s-a urmărit spectrofotometric variația în timp a absorbției soluțiilor în timpul procesului de adsorbție, pornind de la o concentrație inițială cunoscută, de 3 mmoli/L, la diferite temperaturi: 293 K, 298 K, 303 K și 308 K. Au fost aplicate procedurile experimentale detaliate în Cap. 2.1.10.

Parametrii cinetici pentru cinetica de pseudo-ordin 1 au fost determinați utilizând ecuația cinetică Lagergren [bibl] :

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (42)$$

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-p-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 36

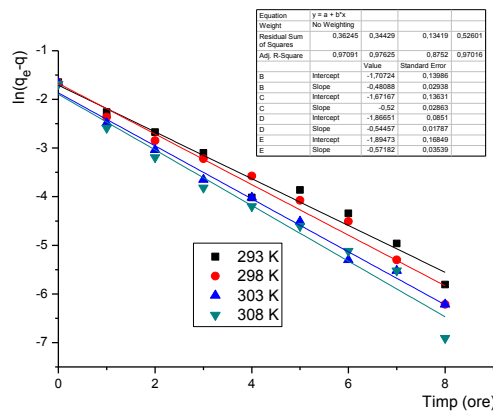


Figura 145. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 1, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-iPrAm

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-o-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 37

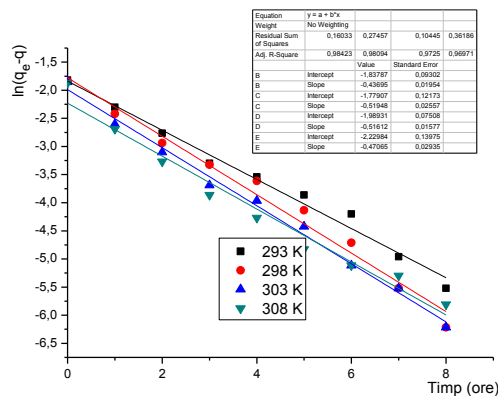


Figura 146. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 1, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-o-AF-iPrAm

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-m-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 38

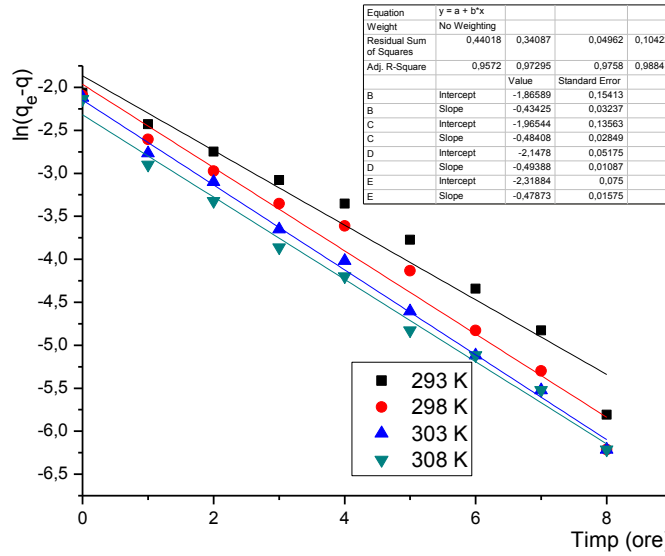


Figura 147. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 1, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-m-AF-iPrAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-p-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 39

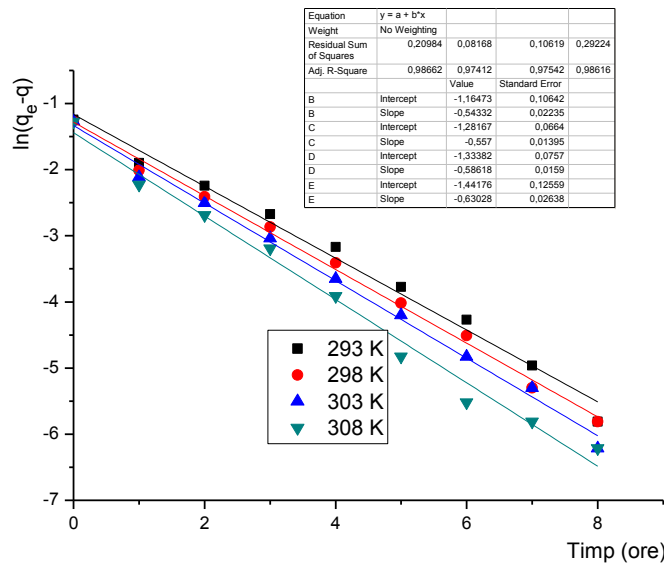


Figura 148. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 1, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-iPrAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-o-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 40

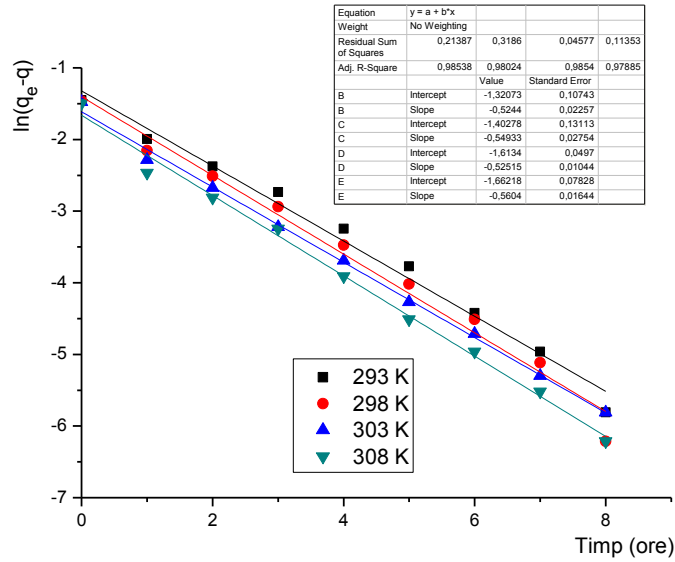


Figura 149. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 1, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-o-AF-iPrAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-m-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 41

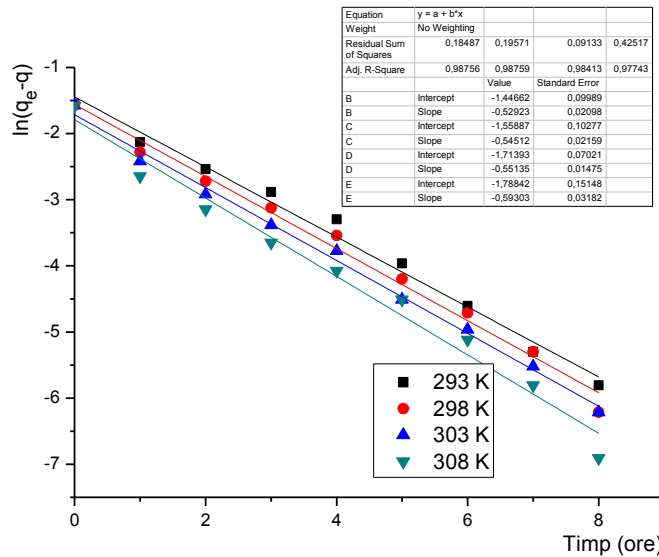


Figura 150. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 1, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-m-AF-iPrAm

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-p-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 42

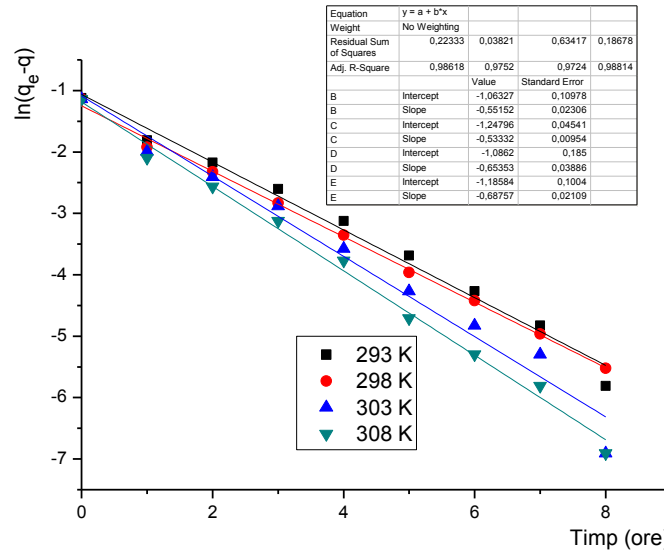


Figura 151. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 1, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-iPrAm

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-o-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 43

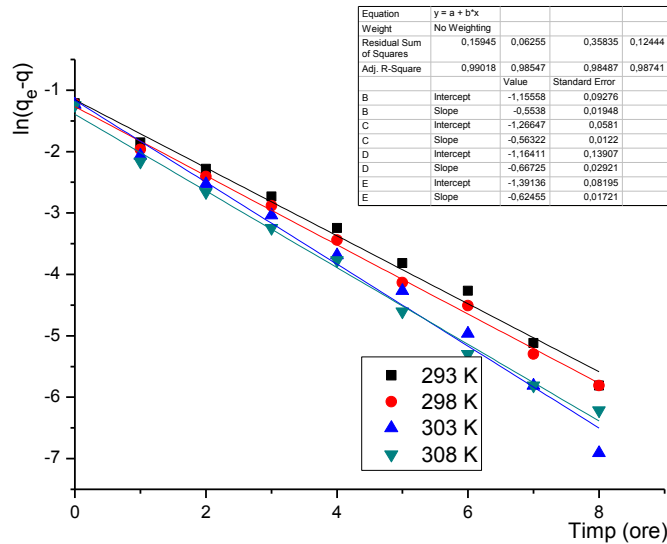


Figura 152. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 1, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-o-AF-iPrAm

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-m-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 44

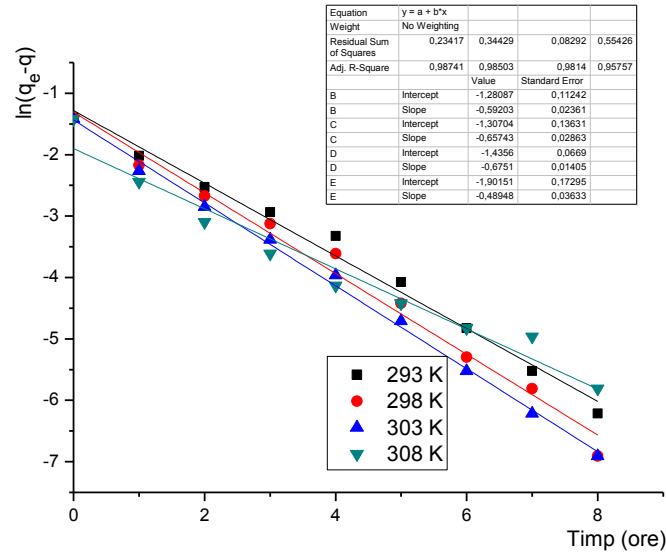


Figura 153. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 1, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-m-AF-iPrAm

Tabelul 58. Parametri cinetici calculați pentru modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 1, ecuația Lagergren

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura K	$k_1$ [h <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
P-p-AF-iPrAm	Fenol	293	0,481	0,9709
		298	0,520	0,9762
		303	0,544	0,8752
		308	0,572	0,9701
	2,3-DMF	293	0,543	0,9866
		298	0,557	0,9741
		303	0,586	0,9754
		308	0,630	0,9862
	TMF	293	0,552	0,9862
		298	0,533	0,9752
		303	0,654	0,9724
		308	0,688	0,9881
P-o-AF-iPrAm	Fenol	293	0,437	0,9842
		298	0,519	0,9809
		303	0,516	0,9725
		308	0,470	0,9697
	2,3-DMF	293	0,524	0,9854
		298	0,549	0,9802
		303	0,555	0,9854
		308	0,560	0,9789
	TMF	293	0,554	0,9902
		298	0,563	0,9855
		303	0,667	0,9849
		308	0,624	0,9874
P-m-AF-iPrAm	Fenol	293	0,434	0,9572
		298	0,484	0,9729
		303	0,494	0,9758
		308	0,479	0,9884
	2,3-DMF	293	0,529	0,9876
		298	0,545	0,9876
		303	0,551	0,9841
		308	0,593	0,9774
	TMF	293	0,592	0,9874
		298	0,657	0,9850
		303	0,675	0,9814
		308	0,489	0,9576

Din datele prezentate în Tabelul 58 rezultă faptul că modelul cinetic al reacțiilor de pseudo-ordin 1 (ecuațiile cinetice Lagergren) nu descrie suficient de exact procesul de adsorbție, fapt reflectat de valorile coeficienților de determinare.

### 3.2.3.2. Cinetica de pseudo-ordin 2

Pentru a studia din punct de vedere cinetic procesul de adsorbție al compușilor fenolici pe copolimerii funcționalizați P-p-AF-iPrAm, P-o-AF-iPrAm și respectiv P-m-AF-iPrAm, s-a urmărit spectrofotometric variația în timp a absorbției soluțiilor în timpul procesului de adsorbție, pornind de la o concentrație inițială cunoscută, de 3 mmoli/L, la diferite temperaturi: 293 K, 298 K, 303 K și 308 K. Au fost aplicate procedurile experimentale detaliate în Cap. 2.1.10..

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (43)$$

unde:  $t$  – timpul

$q$  – capacitatea de adsorbție la timpul  $t$  [mmol g<sup>-1</sup>]

$q_e$  – capacitatea de adsorbție la stabilirea echilibrului [mmol g<sup>-1</sup>]

$k_2$  – constanta de viteza a procesului de adsorbție [h<sup>-1</sup> L mmol<sup>-1</sup>]

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-p-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 36

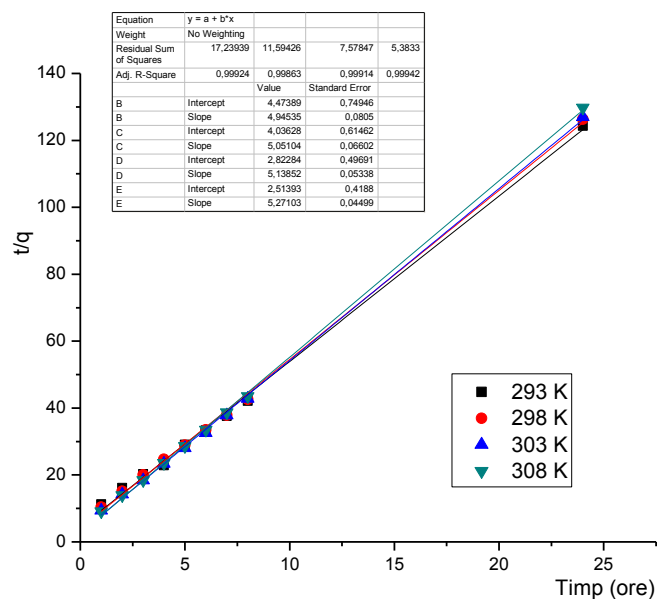


Figura 154. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 2, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-iPrAm



Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-o-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 37

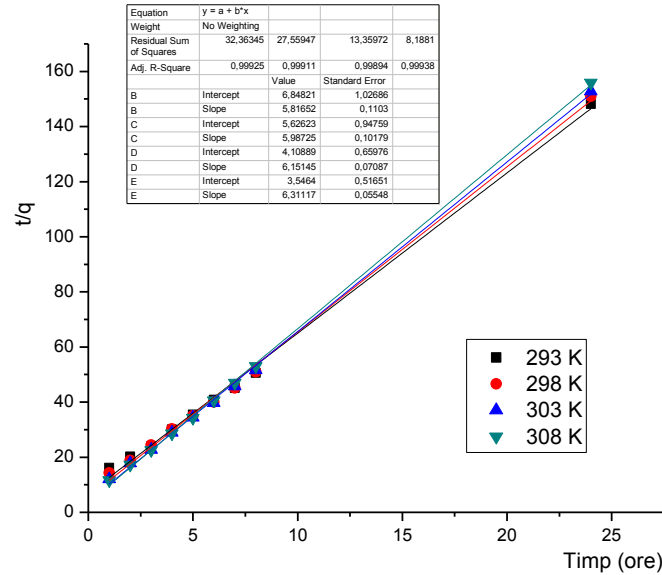


Figura 155. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 2, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-o-AF-iPrAm

Pentru adsorbția fenolului pe copolimerul P-m-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 38

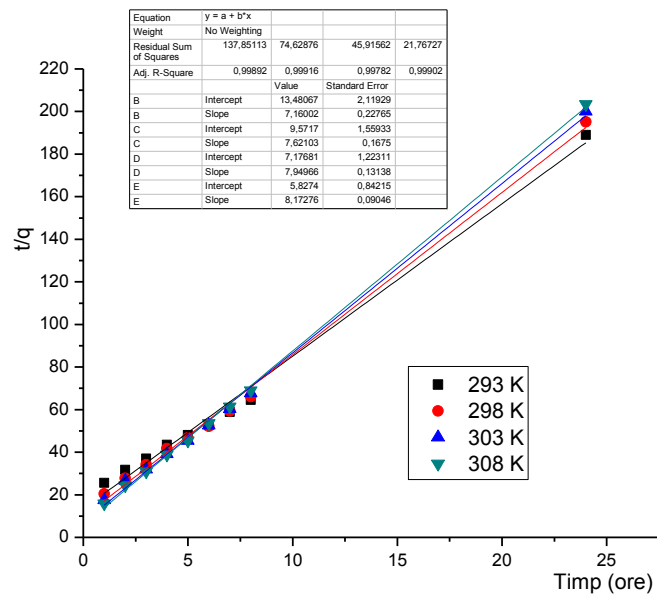


Figura 156. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 2, în cazul adsorbției fenolului pe copolimerul funcționalizat P-m-AF-iPrAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-p-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 39

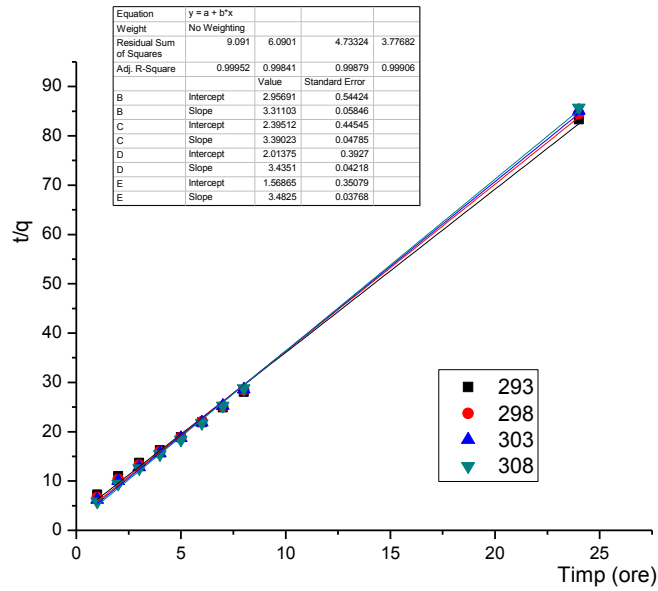


Figura 157. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 2, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-iPrAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-o-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 40

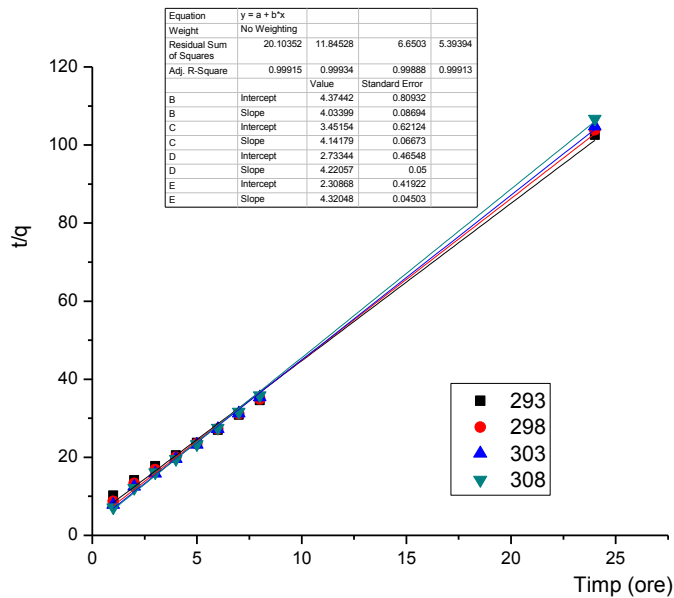


Figura 158. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 2, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-o-AF-iPrAm

Pentru adsorbția 2,3-DMF pe copolimerul P-m-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 41

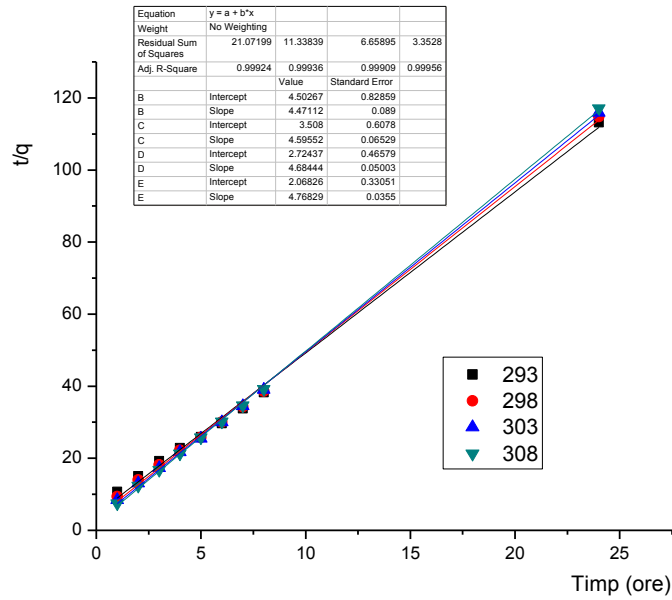


Figura 159. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 2, în cazul adsorbției 2,3-DMF pe copolimerul funcționalizat P-m-AF-iPrAm

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-p-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 42

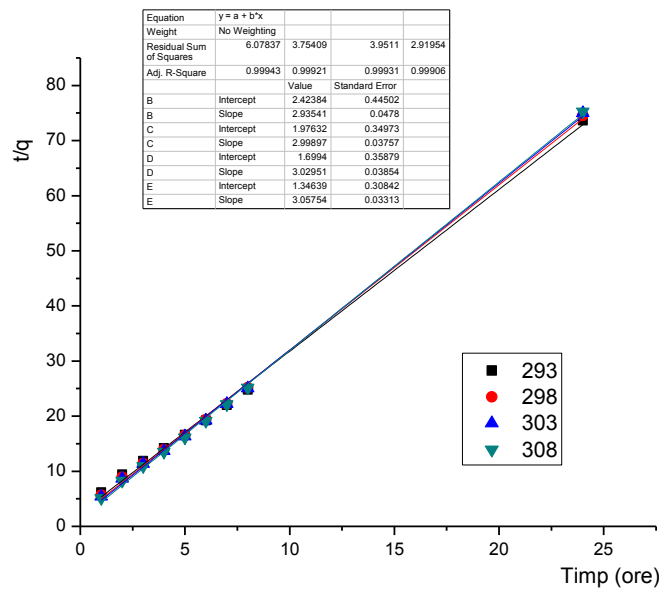


Figura 160. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 2, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-iPrAm

Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-o-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 43

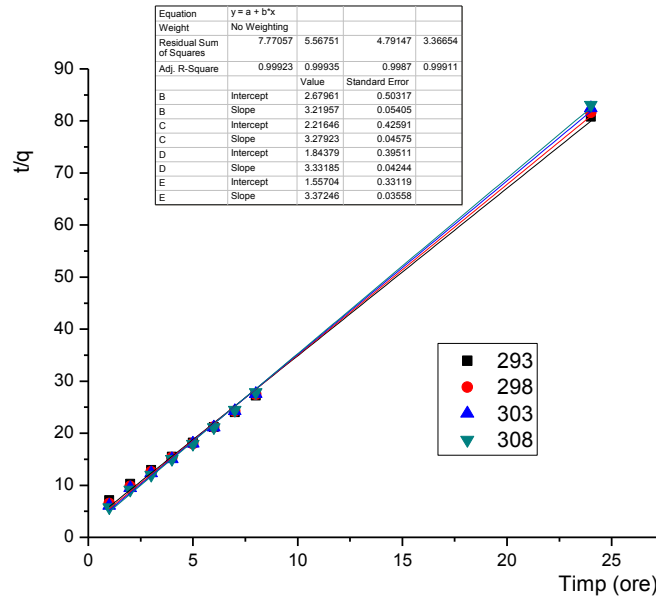


Figura 161. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 2, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-o-AF-iPrAm  
 Pentru adsorbția TMF pe copolimerul P-m-AF-iPrAm se folosesc datele din Tabelul 44

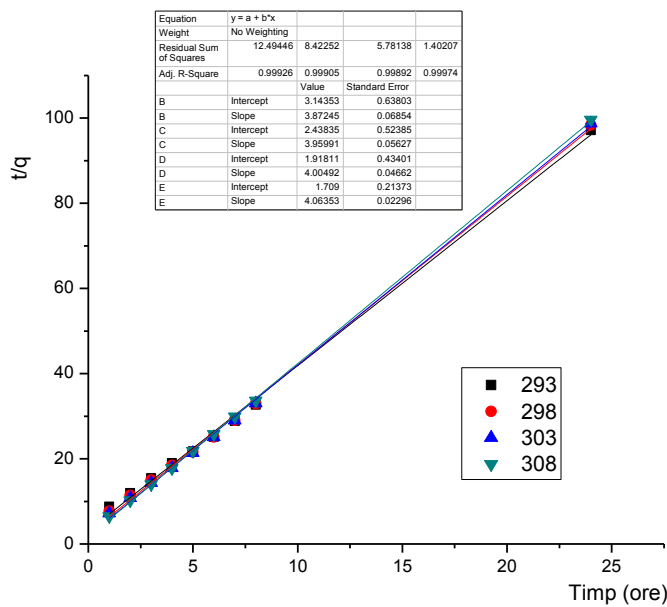


Figura 162. Reprezentarea grafică pentru ecuația cinetică de pseudo-ordin 2, în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-m-AF-iPrAm

Tabelul 59. Parametri cinetici calculați pentru modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2, ecuația Ho și McKay:

Adsorbant polimer	Substrat adsorbit	Temperatura K	$k_2$ $L \cdot h^{-1} \cdot mmol^{-1}$	R <sup>2</sup>
P-p-AF-iPrAm	Fenol	293	5,466	0,9992
		298	6,321	0,9986
		303	9,354	0,9991
		308	11,052	0,9994
	2,3-DMF	293	3,708	0,9995
		298	4,799	0,9984
		303	5,860	0,9988
		308	7,731	0,9991
	TMF	293	3,555	0,9994
		298	4,551	0,9992
		303	5,400	0,9993
		308	6,943	0,9991
P-o-AF-iPrAm	Fenol	293	4,940	0,9992
		298	6,371	0,9991
		303	9,209	0,9984
		308	11,231	0,9994
	2,3-DMF	293	3,720	0,9992
		298	4,970	0,9993
		303	6,520	0,9989
		308	8,085	0,9991
	TMF	293	3,868	0,9992
		298	4,852	0,9994
		303	6,021	0,9987
		308	7,305	0,9991
P-m-AF-iPrAm	Fenol	293	3,803	0,9989
		298	6,068	0,9992
		303	8,806	0,9978
		308	11,463	0,9990
	2,3-DMF	293	4,440	0,9992
		298	6,020	0,9994
		303	8,055	0,9991
		308	10,993	0,9996
	TMF	293	7,305	0,9991
		298	6,431	0,9991
		303	8,362	0,9989
		308	9,662	0,9997

Se poate constata că modelul cinetic Ho și McKay pentru reacțiile de pseudo-ordin 2 descrie cu acuratețe cinetica procesului de adsorbție pe adsorbantii de tipul matricilor polimere funcționalizate cu grupări de tip acid fosfonic-amină, fapt confirmat de valorile practic unitare ale coeficienților de determinare.

Se confirmă de asemenea observația de ordin general că cinetica procesului de adsorbție este favorizată de creșterea temperaturii.

### 3.3. CONCLUZII

Dacă se compară polimerii din seria P-AF-iPrAm se constată că toți 3 adsorb fenol, 2,3-DMF și respectiv TMF, eficiența fiind mai ridicată în cazul adsorbției TMF, posibil datorită prezenței grupărilor metil, substituenți cu efect inductiv respingător de electroni care modifică polaritatea grupării OH fenolice, favorizând procesul de adsorbție și/sau datorită solubilității mai scăzute a TMF în apă comparativ cu fenolul și 2,3-DMF.

Viteza procesului de adsorbție este mare în primele 4 ore, timp în care se atinge peste 70 % din capacitatea maximă de adsorbție față de fenol, 2,3-DMF și respectiv TMF. Deoarece procesul de adsorbție decurge rapid, acești polimeri funcționalizați pot fi folosiți în separarea fenolilor și derivaților alchilați ai acestora din soluții apoase. Adsorbantii solizi de tipul utilizat ar putea fi folosiți în procese de adsorbție în strat fix, pe coloană.

**Cele mai bune rezultate** au fost obținute în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat **P-p-AF-iPrAm**, la temperatura de 293 K, capacitatea maximă de adsorbție fiind în acest caz de 0.326 mmol/g de copolimer.

Se constată că suporturile polimere funcționalizate testate sunt mult mai eficiente în procesul de separare a derivaților fenolici comparativ cu copolimerul sursă stiren-divinilbenzen clorometilat supus reacțiilor ulterioare polimer-analogue de funcționalizare, ceea ce confirmă faptul că prin funcționalizare se pot obține suporturi polimere mai eficiente pentru realizarea adsorbției. Toți adsorbantii polimeri modificați prin funcționalizare cu grupări acid fosfonic-amină prezintă capacități de adsorbție la echilibru de 3-4 ori mai mari decât copolimerul sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat (vezi Tab. 2-4 și Fig. 1-3)

Deoarece proprietățile morfologice și texturale ale matricilor polimere (dimensiunile granulelor de polimer, suprafața specifică și dimensiunile porilor) nu se modifică semnificativ prin funcționalizare este îndreptățită concluzia că îmbunătățirea consistentă a capacității de adsorbție poate fi atribuită centrelor active de tipul grupărilor acid fosfonic-amină introduse prin reacțiile polimer-analogue de modificare chimică.

Prin analiza coeficienților de corelare în cazul reprezentării grafice a izotermelor Langmuir se observă faptul că procesul de adsorbție al derivaților fenolici pe adsorbanti polimeri de tip stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări acid fosfonic-amină nu respectă cu strictețe și precizie suficientă modelul Langmuir. Acest induce concluzia că în cazul adsorbantilor polimeri studiați cerințele modelului Langmuir nu sunt integral îndeplinite, în special cele referitoare la omogenitatea suprafeței adsorbantilor și la distribuția centrelor active de tip acid amino fosfonic.

A fost calculată capacitatea maximă de adsorbție a polimerilor,  $\Gamma_{max}$ , corespunzătoare saturării suprafeței în strat monomolecular, constanta echilibrului de adsorbție-desorbție la 4 temperaturi diferite, utilizând izoterma de adsorbție Langmuir.

Se constată faptul că la creșterea temperaturii valoarea constantei de echilibru scade, ceea ce indică faptul că ridicarea temperaturii defavorizează procesul de adsorbție din punct de vedere termodinamic, procesul echilibru de adsorbție a derivaților fenolici pe adsorbantii polimeri fiind un proces exoterm.

Au fost calculate valorile factorului de separare  $R_L$  și s-a constatat că în toate cazurile acestea au fost cuprinse între 0 și 1, ceea ce semnifică faptul că adsorbția este favorizată în sistemul adsorbant-adsorbat studiat.

Pe baza parametrilor termodinamici de adsorbție, s-a confirmat că procesul de adsorbție este un proces exoterm, echilibrul de adsorbție fiind favorizat din punct de vedere

termodinamic de scăderea temperaturii. Valoarea redusă a entropiei de adsorbție evidențiază faptul că procesul de adsorbție este controlat entalpic.

Entalpia procesului de adsorbție poate lua valori diferite în funcție de tipul adsorbției. Valoarea calculată, pe baza studiilor experimentale, a entalpiei aparente de activare a procesului de adsorbție, este mai mică de  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , și este comparabilă cu valori din literatura de specialitate [215] pentru adsorbția fenolilor pe adsorbantii polimeri neionici. Valorile obținute sugerează că procesul de adsorbție pe matricile polimere funcționalizate cu grupări de tip amină-acid fosfonic este un proces complex, foarte probabil de tip mixt, care implică atât adsorbție fizică cât și adsorbție chimică.

Utilizând modelul izotermei Freundlich au fost calculate valorile parametrilor  $\alpha$  și  $1/n$ . Parametrul  $\alpha$  reprezintă de fapt coeficientul de adsorbție. Se poate constata că valoarea parametrului  $\alpha$  scade la creșterea temperaturii datorită faptului că procesul de adsorbție este exoterm.

În cazul adsorbției derivaților fenolici pe adsorbantii solizi de tipul matricilor polimere funcționalizate cu grupări acid fosfonic-amină, valorile obținute prin studiile experimentale efectuate pentru parametrul  $1/n$  sugerează concluzia că adsorbția derivaților fenolici pe adsorbantii polimeri utilizați este o adsorbție de tip mixt, o adsorbție fizico-chimică. Argumente suplimentare în susținerea acestei concluzii sunt oferite și de valorile entalpiei aparente de activare a procesului. Valorile subunitare ale parametrului  $1/n$ , obținute prin studiile experimentale sunt în bună concordanță cu date existente în literatura de specialitate [213, 215]. Valorile supraunitare a parametrului  $n$  din ecuația izotermei Freundlich sunt indicative pentru condiții favorabile adsorbției în sistemul adsorbant/adsorbat dat.

Pe baza coeficienților de determinare  $R^2$ , se poate concluziona că procesul de adsorbție a derivaților fenolici pe adsorbantii polimeri studiați este descris mai corect de izotermele Freundlich, ceea ce sugerează existența unui anumit grad de neomogenitate a suprafeței adsorbantilor polimeri studiați precum și faptul că distribuția centrelor active de tip acid fosfonic-amină pe suprafața adsorbantului nu este perfect omogenă, datorită limitărilor în controlul reacțiilor polimer-analoge de funcționalizare. Astfel, sunt argumente care să justifice presupunerea că adsorbția derivaților fenolici pe adsorbantii polimeri studiați nu este o adsorbție strict monostrat iar distribuția moleculelor de adsorbat pe suprafața adsorbantului este probabil neuniformă.

Izoterma Redlich-Peterson poate fi aplicată pe un domeniu larg de concentrații ale adsorbatului, atât în sisteme omogene cât și în sisteme eterogene. Ea respectă modelul lui izotermei Freundlich dacă se lucrează la concentrații mari și respectiv modelul izotermei Langmuir la valori mici ale concentrației de adsorbant.

Se constată că datele experimentale respectă cu mare acuratețe modelul izotermei Redlich-Peterson, valorile coeficienților de corelare fiind practice unitare. Prin analiza valorilor constantei  $\beta$  din ecuația izotermelor se observă că acestea sunt cuprinse între 0,400 și 0,770 ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție nu respectă modelul ideal al adsorbției în strat monomolecular al lui Langmuir, mecanismul de adsorbție fiind, foarte probabil, un mecanism hibrid, unic pentru fiecare sistem adsorbant-adsorbat. Cu cât valoarea lui  $\beta$  este mai depărtată de unitate cu atât abaterea de la respectarea modelului izotermei lui Langmuir este mai mare [214, 215]. Atunci când constanta  $\beta$  devine egală cu unitatea, ecuația Redlich-Peterson descrie aceeași ca și izoterma Langmuir.

Au fost determinate valorile constantelor de viteză corespunzătoare modelelor cinetice de pseudo-ordin 1 și respectiv pseudo-ordin 2.

Prin analiza coeficienților de determinare se constată faptul că procesul de adsorbție poate fi descris cu mai mare acuratețe de modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2, datele experimentale fiind mai bine corelate de ecuația cinetică Ho și McKay, coeficienții de determinare fiind în acest caz apropiați de unitate. Se constată creșterea constantelor de viteză odată cu creșterea temperaturii ceea ce confirmă concluzia teoretică generală că ridicarea temperaturii favorizează din punct de vedere cinetic procesul de adsorbție.



## 4. ADSORBȚIA DERIVAȚILOR FENOLICI PE ADSORBANȚI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPĂRI OLEFINICE

### 4.1. Materiale și metode

#### 4.1.1. Prepararea soluției de fenol (F), 2,3-dimetilfenol (2,3-DMF), 2,6-dimetilfenol (2,6-DMF) și TMF (TMF):

Se cântăresc cu precizie pe o sticlă de ceas 3 mmoli de derivat fenolic, care se introduc într-un balon cotat de 1000 mL. Se aduce la semn cu apă distilată și se agită energic pentru obținerea unei soluții omogene.

#### 4.1.2. Prepararea soluției de p-NF (p-NF)

Se cântăresc cu precizie pe o sticlă de ceas 0,275 moli de p-NF, care se introduc într-un balon cotat de 1000 mL. Se aduce la semn cu apă distilată și se agită energic pentru obținerea unei soluții omogene.

#### 4.1.3. Determinarea $\lambda_{\max}$ pentru fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, p-NF și TMF:

$\lambda_{\max}$  este lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție al speciei chimice analizate. Determinările experimentale au fost realizate utilizând un spectrofotometru Shimadzu UVmini 1240, în domeniul spectral UV, la lungimi de undă cuprinse între 220 și 380 nm. Pentru măsurători au fost utilizate cuve de cuarț. După etalonarea etalonarea spectrofotometrului față de apa distilată, a fost măsurată absorbanta soluțiilor de derivat fenolic, la lungimi de undă cuprinse între 220 și 380 nm. Din spectrul de absorbție a fost determinată valoarea  $\lambda_{\max}$ . Prin etalonare absorbanta funcție de concentrație a fost determinată valoarea coeficientului molar de absorbție,  $\epsilon_{\max}$ , pentru derivații fenolici studiați.

#### 4.1.4. Determinarea capacității de adsorbție pentru fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, p-NF și TMF pe suporturi polimere funcționalizate:

Se cântăresc cu precizie 0,200 g polimer care se introduc într-un pahar Erlenmeyer de 200 mL. Se măsoară cu ajutorul spectrofotometrului, absorbanta inițială a soluției de derivat fenolic, de concentrație cunoscută, preparată anterior, la lungimea de undă  $\lambda_{\max}$ . Se procedează similar și în cazul celorlalți derivați fenolici.

Se măsoară 25 mL soluție de fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF și TMF și respectiv 150 mL soluție de p-NF care se introduc în paharul Erlenmeyer alături de suportul polimer. Probele se plasează într-o baie de apă cu termostatare și agitare, de tip Julabo SW22. Se pornește agitarea la 150 rpm și se iau probe din oră în oră timp de 8 ore pentru determinarea absorbantei soluției. Determinările s-au efectuat la temperatura de 298 K cu o precizie de +/- 0.2 K. După măsurarea absorbantei probele se introduc înapoi în paharul Erlenmeyer. Absorbanta finală se citește după 24 de ore, timp apreciat ca necesar și suficient pentru stabilirea echilibrului termodinamic de adsorbție. Concentrațiile soluțiilor se determină, folosind valorile coeficienților molari de absorbție,  $\epsilon_{\max}$ , pentru fiecare dintre derivații fenolici studiați.

Capacitatea de adsorbție a suporturilor polimere funcționalizate se calculează cu ajutorul relației [248, 249]:

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{W} \quad (29)$$

unde:  $q$  – capacitatea de adsorbție ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )  
 $V$  – volumul de soluție luata în lucru  
 $C_0$  – concentrația inițială a derivatului fenolic în soluție ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
 $C$  – concentrația la timpul  $t$  a derivatului fenolic din soluție ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
 $W$  – masa de adsorbant (g)

## 4.2. Obținerea adsorbantilor copolimerici (stiren-6,7% divinilbenzen) funcționalizați cu grupări olefinice

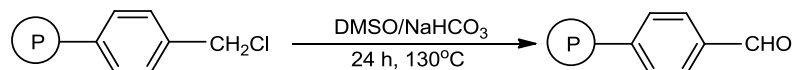
### Reactanți

Bromura de metiltrifenilfosfoniu (Aldrich), iodura de tetraetilamoniu (Merck), dimetilsulfoxid (Fluka), orto-hidroxibenzaldehida (Fluka), para-hidroxibenzaldehida (Fluka), tetrahidrofuran (Fluka), carbonat de potasiu (Chimopar), bicarbonat de sodiu (Chimopar), 1,2-diclorometan (Chimopar), etanol (Chimopar), metanol (Chimopar), acetona (Chimopar), eter etilic (Chimopar) și copolimer stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat folosit ca matrice polimeră sursă (Purolite Romania, (S-6,7%DVB, %Cl= 14.22,  $G_F = 4.01$  mmoli Cl/g. copolimer).

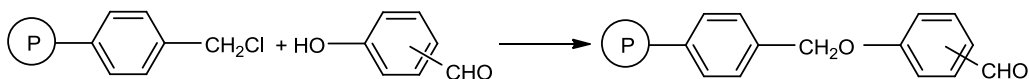
### 4.2.1. Obținerea de intermediari polimerici funcționalizați cu grupări aldehidice

Sinteza de copolimeri stiren-6,7%divinilbenzen funcționalizați cu grupări aldehida a fost realizată prin reacții polimer-analoge în dimetilsulfoxid, cu 4-hidroxi- și 2-hidroxi-benzaldehida în cataliză prin transfer interfazic (CTI). Procedurile de reacție și caracterizarea produselor obținute au fost publicate anterior [15, 217, 218, 219].

Reacțiile de obținere a copolimerilor stiren-6,7%divinilbenzen funcționalizați cu grupări aldehidice sunt prezentate în Schemele 6 și 7:



Schema 6. Obținerea copolimerului stiren-6,7%divinilbenzen funcționalizat cu grupări aldehidice.

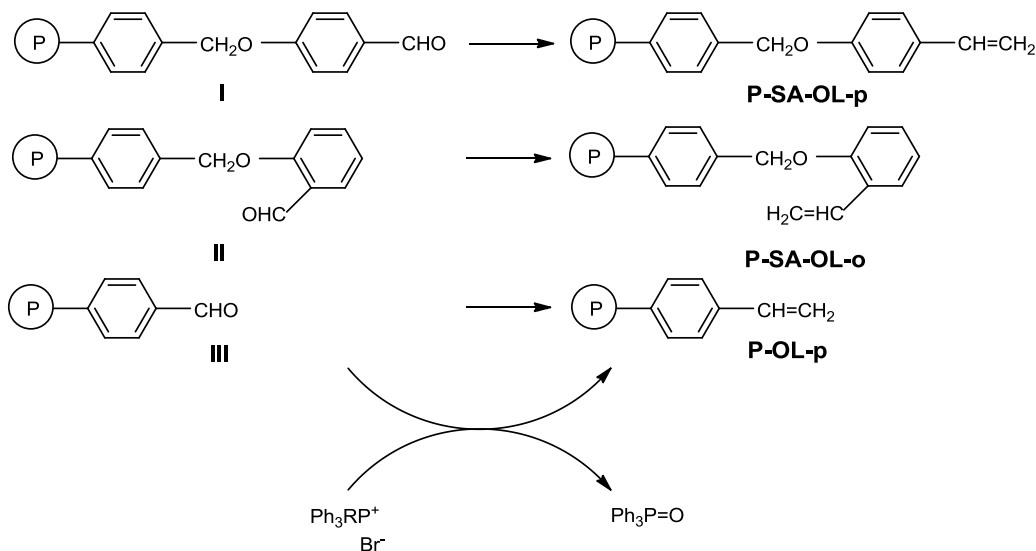


Schema 7. Sinteza de precursor cu gruparea aldehidă grefată pe copolimer stiren-6,7%divinilbenzen prin "spacer-arm" eteric

### 4.2.2. Sinteza de adsorbanți polimerici funcționalizați cu grupări olefinice

Sintezele de copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări olefinice au fost realizate prin metodele descrise și publicate anterior [217, 218, 219, 229].

Reacțiile Wittig de obținere a copolimerilor stiren-6,7%divinilbenzen funcționalizați cu grupări olefinice sunt prezentate în Schema 8.



Schema 8. Obținerea adsorbantilor polimerici funcționalizați cu grupări olefinice [219, 242, 247].

#### 4.2.3. Caracterizarea adsorbantilor funcționalizați cu grupări olefinice

Caracteristicile adsorbantilor polimerici cu centre active de tip olefinic sunt prezentate în tabelul 60.

Tabelul 60. Caracteristici ale copolimerilor stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări olefinice [219, 248]

Nr. Crt.	Copolimeri funcționalizați cu grupări olefinice	$G_F$ (mmoli duble legături/g copolimer)
1	<b>P-SA-OL-p</b>	2.1
2	<b>P-SA-OL-o</b>	2.0
3	<b>P-OL-p</b>	1.8

Gradele de funcționalizare cu grupări olefinice sunt relativ mari, 1,8-2 mmoli de grupări funcționale/ gram de copolimer, asigurând o concentrație corespunzătoare de centre active virtuale pe unitatea de masă/suprafață a adsorbantului polimer.

Suporturile polimerice funcționalizate utilizate ca adsorbanti au fost caracterizate prin microscopie electronica de scanning, SEM, folosind un microscop electronic de baleiaj SEM-EDAX de tip QUANTA FEG 250, imaginile obținute fiind prezentate în Figurile 163, 164 și 165:

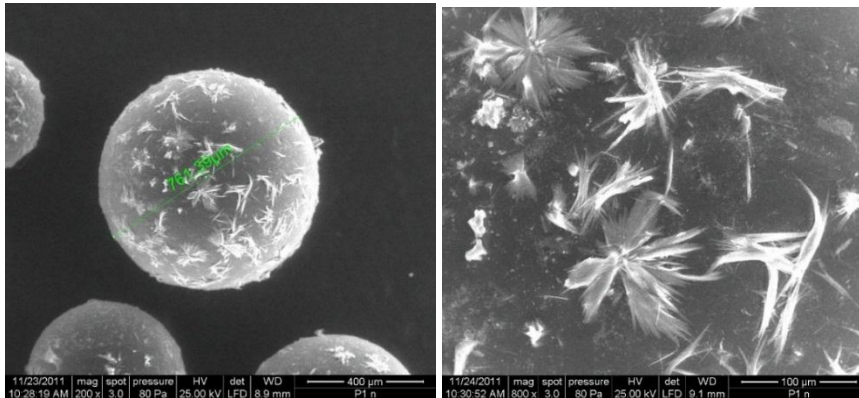


Figura 163- Imagini SEM pentru suportul copolimer P-SA-OL-p funcționalizat cu grupări olefinice

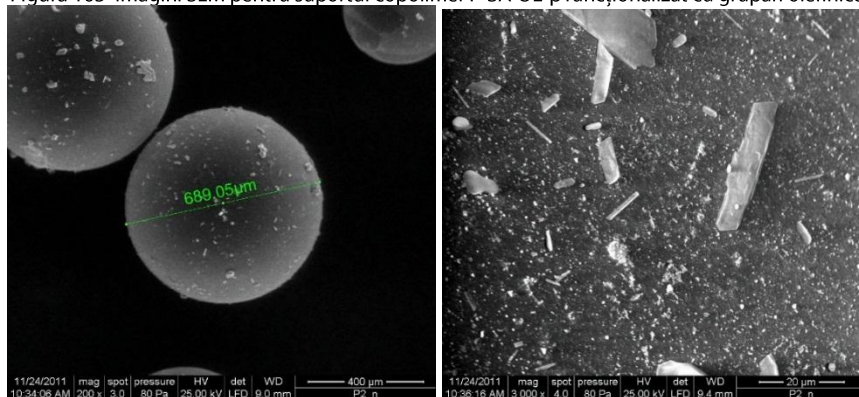


Figura 164- Imagini SEM pentru suportul copolimer P-SA-OL-o funcționalizat cu grupări olefinice

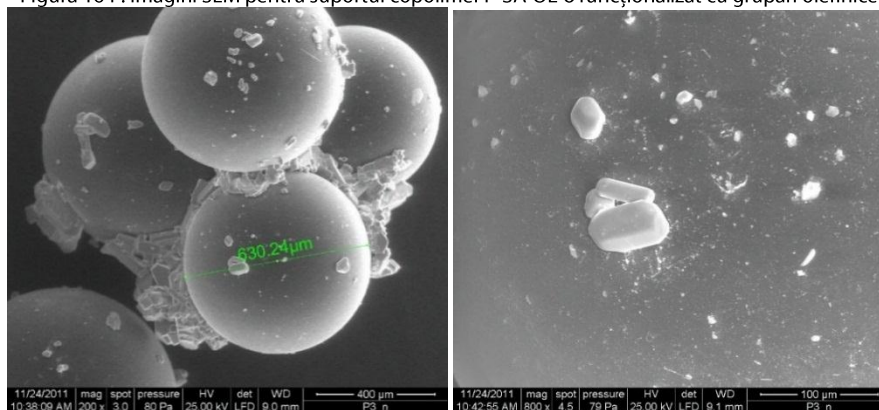


Figura 165- Imagini SEM pentru suportul copolimer P-OL-p funcționalizat cu grupări olefinice

Din imaginile SEM se observă că dimensiunile particulelor în cazul copolimerilor reticulați de tip stiren-divinilbenzen grefați cu grupări olefinice sunt cuprinse între 630 și 761 μm.

Adsorbantii polimeri funcționați cu grupări olefinice au fost caracterizați prin spectroscopie EDX folosind un microscop electronic de baleiaj SEM-EDAX de tip QUANTA FEG 250. Spectrele sunt prezentate în Figurile 166-168.

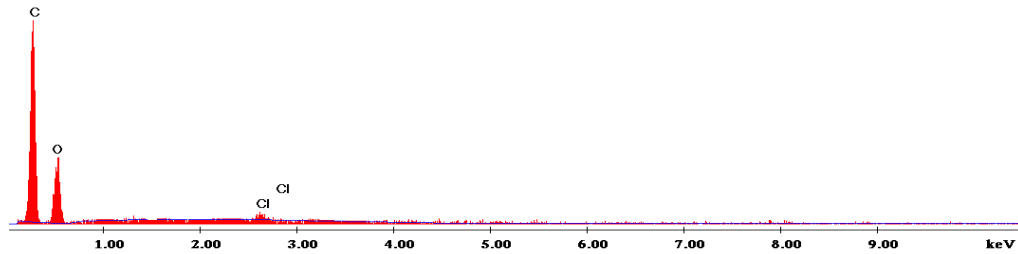


Figura 166 – Spectrul EDX al copolimerului funcționalizat cu grupări olefinice P-SA-OL-p

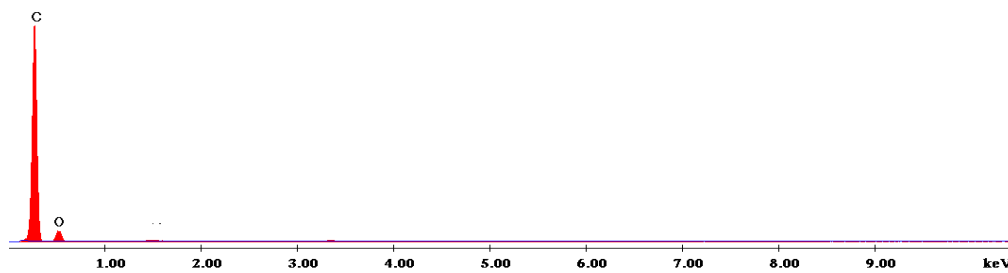


Figura 167 – Spectrul EDX al copolimerului funcționalizat cu grupări olefinice P-SA-OL-o

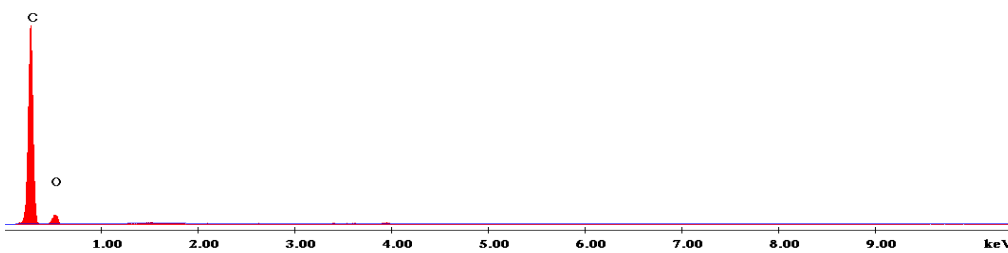


Figura 168 – Spectrul EDX al copolimerului funcționalizat cu grupări olefinice P-OL-p

### 4.3. Studii experimentale de adsorbție

Studiul adsorbției fenolului și derivaților fenolici studiați pe matricile polimere funcționalizate cu grupări de tip olefinic a fost efectuat prin determinarea experimentală a concentrației reziduale de derivat fenolic în soluția apoasă ca funcție de timp și respectiv a capacității de adsorbție a derivaților fenolici pe cele 3 tipuri de adsorbanți polimeri modificați chimic prin reacții polimer analoge de funcționalizare: P-SA-OL-p, P-SA-OL-o și respectiv P-OL-p. Studiile experimentale au fost conduse la temperatura de 298 K. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tab. [61-67] și Fig. [169-181]

Tabel 61- Variația în timp a concentrației reziduale de fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF și p-NF din soluție la utilizarea ca adsorbant a copolimerului P-SA-OL-p la temperatura de 298 K

Timp (ore)	Concentrație reziduală, C, de fenol (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de 2,3-DMF (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de 2,6-DMF (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de TMF (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de p-NF (mmol.L <sup>-1</sup> )
0	3,000	3,000	3,000	3,000	0,275
1	2,439	1,441	1,487	1,847	0,142
2	2,148	1,075	1,127	1,488	0,096
3	2,008	0,811	0,873	1,182	0,077
4	1,936	0,642	0,714	0,940	0,066
5	1,848	0,525	0,621	0,786	0,058
6	1,789	0,492	0,588	0,708	0,052
7	1,758	0,476	0,571	0,649	0,049
8	1,737	0,464	0,560	0,617	0,046
24	(C <sub>e</sub> ) 1,723	(C <sub>e</sub> ) 0,455	(C <sub>e</sub> ) 0,552	(C <sub>e</sub> ) 0,591	(C <sub>e</sub> ) 0,024

Tabel 62- Variația în timp a concentrației reziduale de fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF și p-NF din soluție la utilizarea ca adsorbant a copolimerului P-SA-OL-o la temperatura de 298 K

Timp (ore)	Concentrație reziduală, C, de fenol (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de 2,3-DMF (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de 2,6-DMF (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de TMF (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de p-NF (mmol.L <sup>-1</sup> )
0	3,000	3,000	3,000	3,000	0,275
1	2,672	1,703	1,722	2,082	0,181
2	2,419	1,377	1,415	1,771	0,139
3	2,309	1,161	1,214	1,539	0,121
4	2,229	0,993	1,069	1,291	0,110
5	2,147	0,870	0,971	1,141	0,100
6	2,088	0,837	0,929	1,059	0,092
7	2,053	0,807	0,902	0,999	0,086
8	2,042	0,788	0,879	0,977	0,082
24	(C <sub>e</sub> ) 2,027	(C <sub>e</sub> ) 0,775	(C <sub>e</sub> ) 0,858	(C <sub>e</sub> ) 0,959	(C <sub>e</sub> ) 0,074

Tabel 63- Variația în timp a concentrației reziduale de fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF și p-NF din soluție la utilizarea ca adsorbant a copolimerului P-OL-p la temperatura de 298 K

Timp (ore)	Concentrație reziduală, C, de fenol (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de 2,3-DMF (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de 2,6-DMF (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de TMF (mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentrație reziduală, C, de p-NF (mmol.L <sup>-1</sup> )
0	3,000	3,000	3,000	3,000	0,275
1	2,581	1,592	1,635	1,999	0,163
2	2,322	1,254	1,298	1,652	0,121
3	2,211	1,009	1,069	1,394	0,102
4	2,133	0,845	0,921	1,139	0,092
5	2,050	0,719	0,819	0,992	0,083
6	1,990	0,689	0,781	0,911	0,078
7	1,956	0,668	0,765	0,853	0,073
8	1,939	0,654	0,747	0,828	0,069
24	(C <sub>e</sub> ) 1,919	(C <sub>e</sub> ) 0,645	(C <sub>e</sub> ) 0,724	(C <sub>e</sub> ) 0,809	(C <sub>e</sub> ) 0,057

Tabel 64- Variația în timp a capacității de adsorbție față de fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF și p-NF la utilizarea ca adsorbant a copolimerului P-SA-OL-p la temperatura de 298 K

Timp (ore)	Capacitate adsorbție, q, pt. fenol (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. 2,3-DMF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. 2,6-DMF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. TMF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. p-NF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,070	0,195	0,189	0,144	0,106
2	0,107	0,241	0,234	0,189	0,143
3	0,124	0,274	0,266	0,227	0,158
4	0,133	0,295	0,286	0,258	0,167
5	0,144	0,309	0,297	0,277	0,174
6	0,151	0,314	0,302	0,287	0,178
7	0,155	0,316	0,304	0,294	0,181
8	0,158	0,317	0,305	0,298	0,183
24	(q <sub>e</sub> ) 0,160	(q <sub>e</sub> ) 0,318	(q <sub>e</sub> ) 0,306	(q <sub>e</sub> ) 0,301	(q <sub>e</sub> ) 0,201

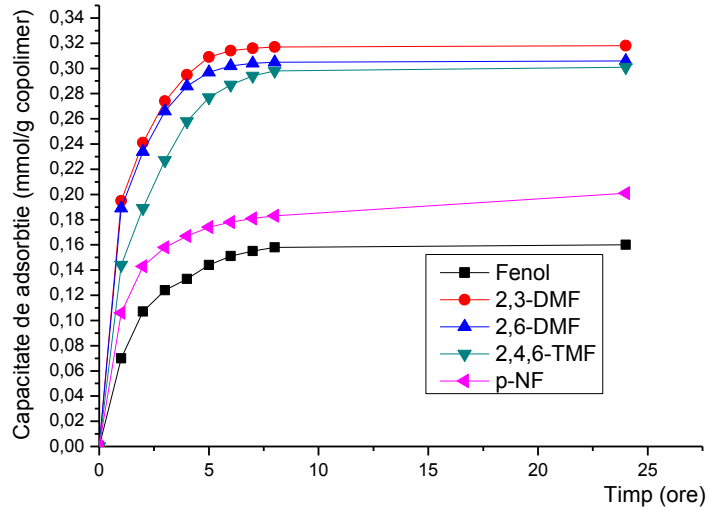


Figura 169 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție fata de fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF si p-NF la temperatura de 298 K, funcție de timp, pentru copolimerul P-SA-OL-p

Tabel 65- Variația în timp a capacității de adsorbție fata de fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF si p-NF din soluție la utilizarea ca adsorbant a copolimerului P-SA-OL-o la temperatura de 298 K

Timp (ore)	Capacitate adsorbție, q, pt. fenol (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. 2,3-DMF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. 2,6-DMF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. TMF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. p-NF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,041	0,162	0,160	0,115	0,075
2	0,073	0,203	0,198	0,154	0,109
3	0,086	0,230	0,223	0,183	0,123
4	0,096	0,251	0,241	0,214	0,132
5	0,107	0,266	0,254	0,232	0,140
6	0,114	0,270	0,259	0,243	0,146
7	0,118	0,274	0,262	0,250	0,151
8	0,120	0,277	0,265	0,253	0,154
24	(q <sub>e</sub> ) 0,122	(q <sub>e</sub> ) 0,278	(q <sub>e</sub> ) 0,268	(q <sub>e</sub> ) 0,255	(q <sub>e</sub> ) 0,161



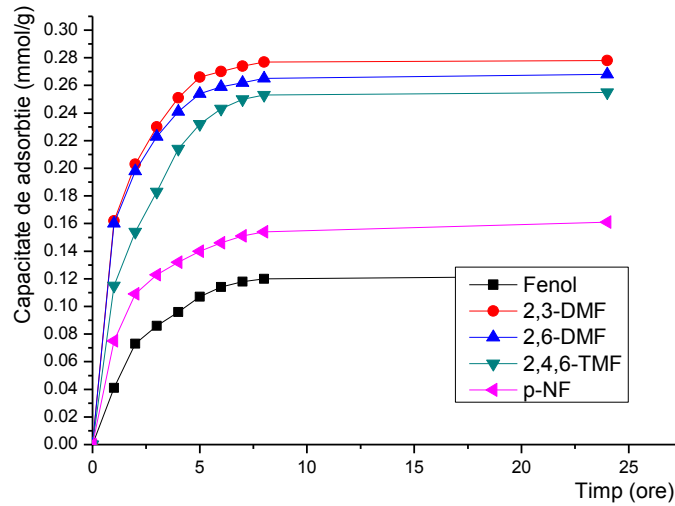


Figura 170 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție față de fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF și p-NF la temperatura de 298 K, funcție de timp, pentru copolimerul P-SA-OL-o

Tabel 66- Variația în timp a capacității de adsorbție față de fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF și p-NF din soluție la utilizarea ca adsorbant a copolimerului P-OL-p la temperatura de 298 K

Timp (ore)	Capacitate adsorbție, q, pt. fenol (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. 2,3-DMF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. 2,6-DMF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. TMF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)	Capacitate adsorbție, q, pt. p-NF (mmoli.g <sup>-1</sup> copol.)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,052	0,176	0,171	0,125	0,090
2	0,085	0,218	0,213	0,169	0,123
3	0,099	0,249	0,241	0,201	0,138
4	0,108	0,269	0,260	0,233	0,146
5	0,119	0,285	0,273	0,251	0,154
6	0,126	0,289	0,277	0,261	0,158
7	0,131	0,292	0,279	0,268	0,162
8	0,133	0,293	0,282	0,272	0,165
24	(q <sub>e</sub> ) 0,135	(q <sub>e</sub> ) 0,294	(q <sub>e</sub> ) 0,285	(q <sub>e</sub> ) 0,274	(q <sub>e</sub> ) 0,174

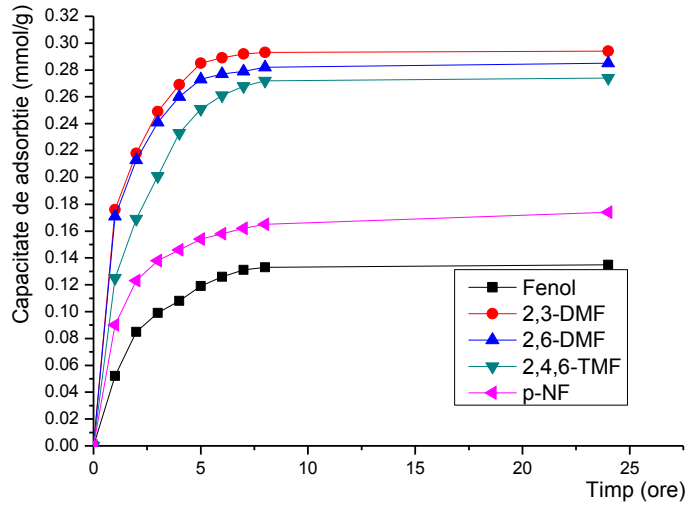


Figura 171 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție față de fenol, 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF și p-NF, la temperatura de 298 K, funcție de timp, pentru copolimerul P-OL-p

Pentru a compara eficiența suporturilor polimerice funcționalizate pentru adsorbția derivaților fenolici din soluție apoasă, s-a reprezentat grafic comparativ capacitatea de adsorbție a celor 3 suporturi polimerice funcționalizate cu grupări olefinice față de fiecare derivat fenolic testat, la temperatura de 298 K:

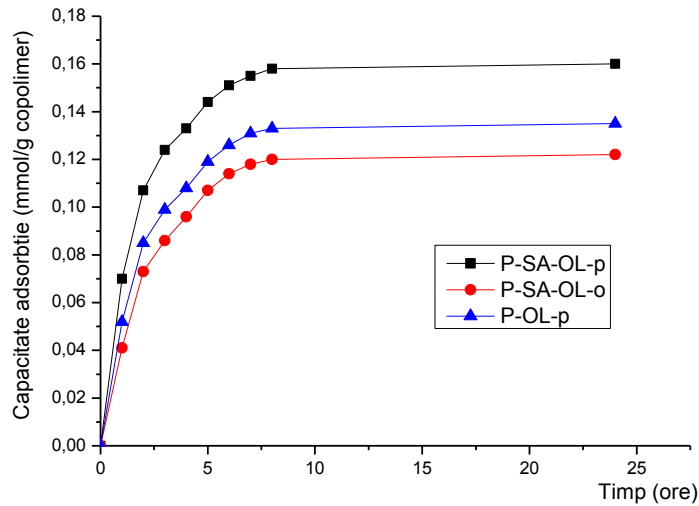


Figura 172 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție față de fenol, la temperatura de 298 K, funcție de timp, pentru copolimerii funcționalizați P-SA-OL-p, P-SA-OL-o și P-OL-p

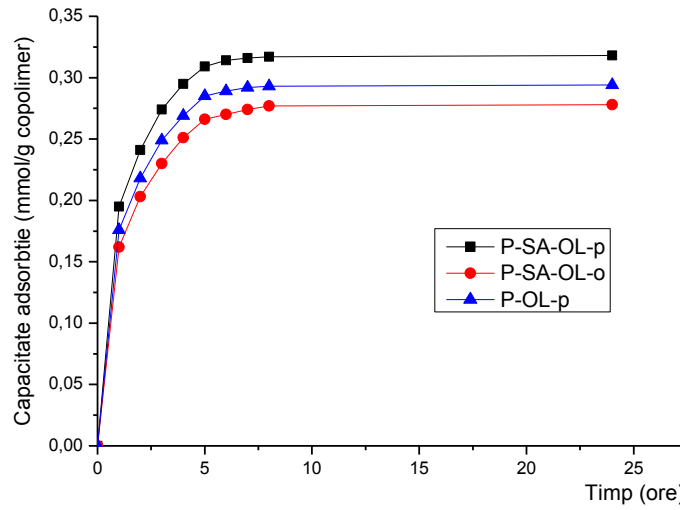


Figura 173 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție față de 2,3-DMF, la temperatura de 298 K, funcție de timp, pentru copolimerii funcționalizați P-SA-OL-p, P-SA-OL-o și P-OL-p

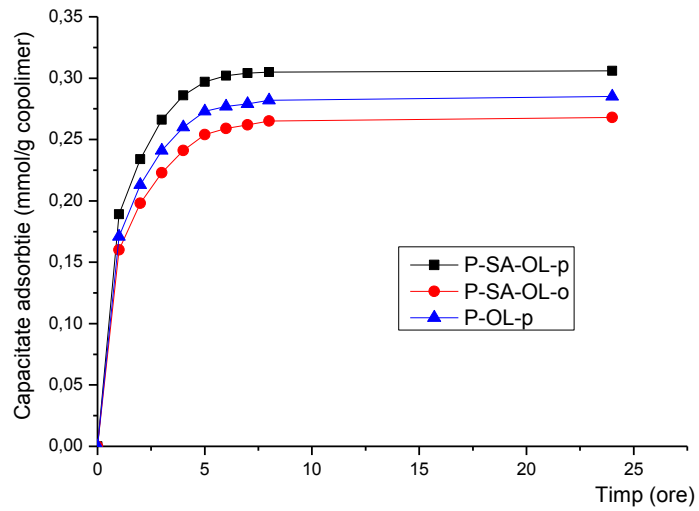


Figura 174 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție față de 2,6-DMF, la temperatura de 298 K, funcție de timp, pentru copolimerii funcționalizați P-SA-OL-p, P-SA-OL-o și P-OL-p

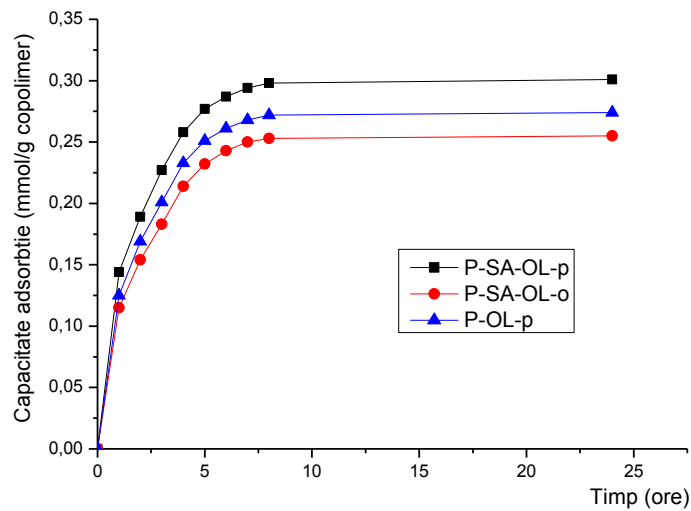


Figura 175 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție fata de TMF, la temperatura de 298 K, funcție de timp, pentru copolimerii funcționalizati P-SA-OL-p, P-SA-OL-o si P-OL-p

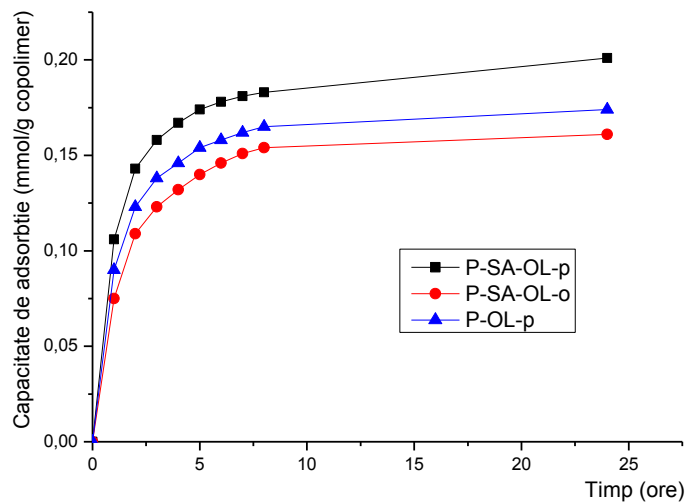


Figura 176 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție fata deq-NF, la temperatura de 298 K, funcție de timp, pentru copolimerii funcționalizati P-SA-OL-p, P-SA-OL-o si P-OL-p

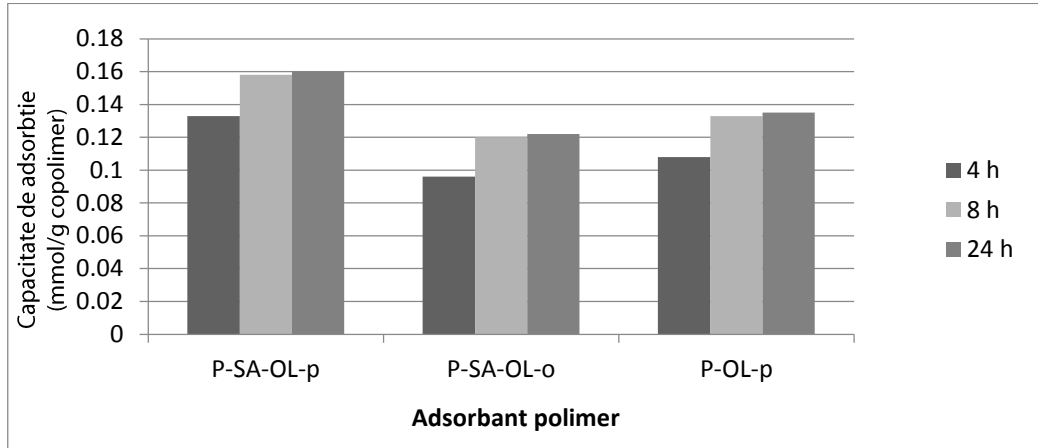


Figura 177 - Reprezentarea comparativă a capacității de adsorbție la 4 h, 8 h și 24 h în cazul adsorbției fenolului pe suporturile polimerice P-SA-OL-p, P-SA-OL-o și P-OL-p la temperatura de 298 K

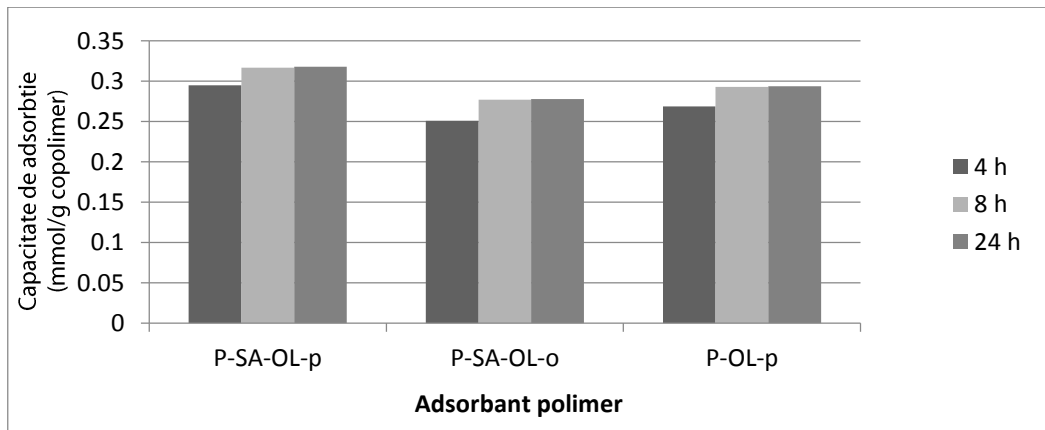


Figura 178 - Reprezentarea comparativă a capacității de adsorbție la 4 h, 8 h și 24 h în cazul adsorbției 2,3-DMF pe suporturile polimerice P-SA-OL-p, P-SA-OL-o și P-OL-p la temperatura de 298 K

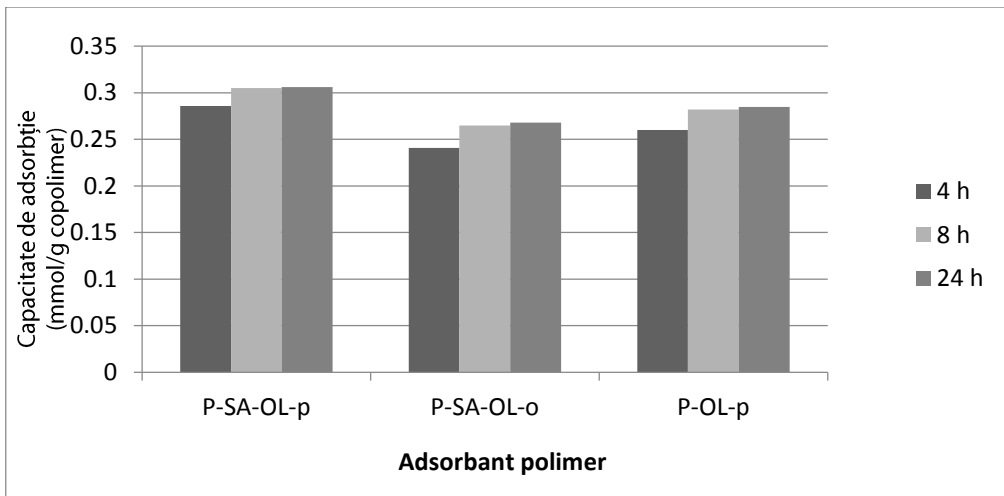


Figura 179 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la 4 h, 8 h și 24 h în cazul adsorbției 2,6-DMF pe suporturile polimerice P-SA-OL-p, P-SA-OL-o și P-OL-p la temperatura de 298 K

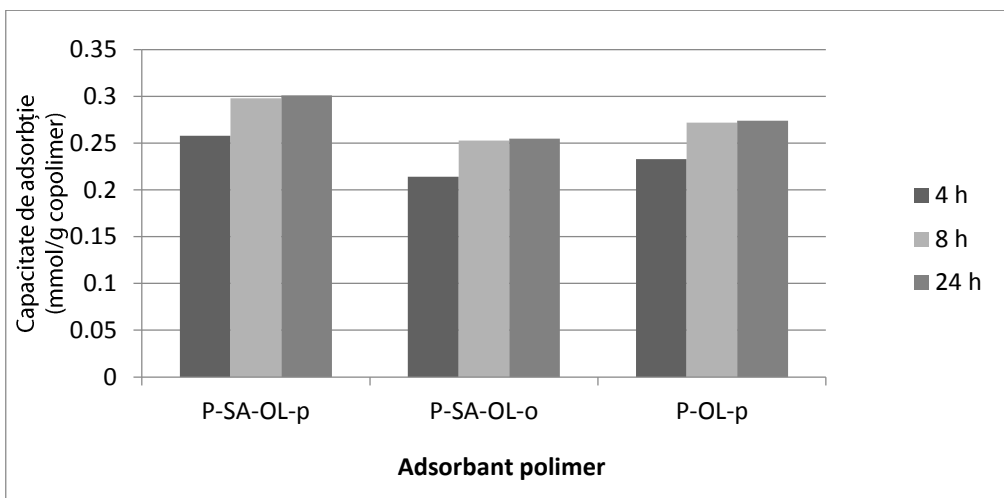


Figura 180 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la 4 h, 8 h și 24 h în cazul adsorbției TMF pe suporturile polimerice P-SA-OL-p, P-SA-OL-o și P-OL-p la temperatura de 298 K

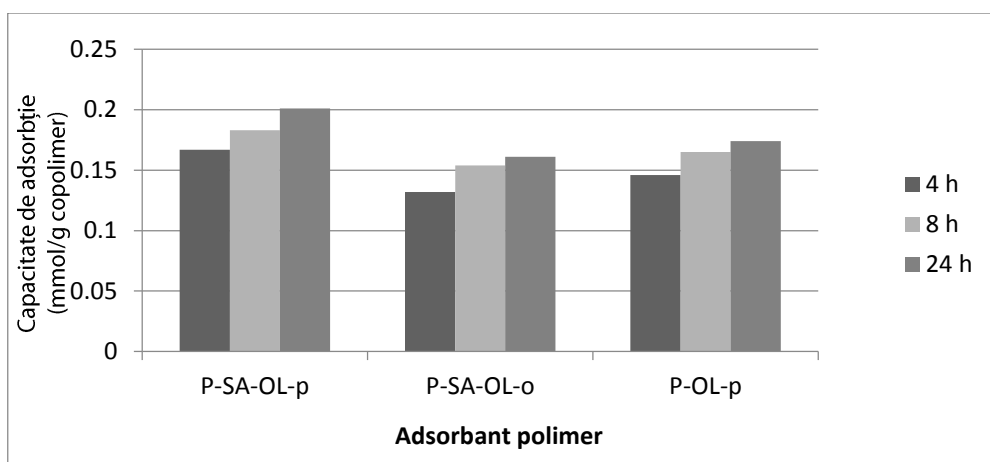


Figura 181 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție la 4 h, 8 h și 24 h în cazul adsorbției p-NF pe suporturile polimerice P-SA-OL-p, P-SA-OL-o și P-OL-p la temperatura de 298 K

### 4.3. Concluzii

Din datele prezentate în Figurile 169-181 se pot trage o serie de concluzii referitoare la comportarea în calitate de adsorbant a copolimerilor funcționaliți cu grupări de tip olefinic:

Capacitatea de adsorbție a suporturilor polimerice funcționalizate depinde de orientarea pe nucleul aromatic a grupării olefinice introdusă prin reacții polimer analoge, eficiența adsorbantilor polimerici crescând în ordinea:



Gradul de recuperare al derivaților fenolici din soluție este prezentat în tabelul 67:

Tabelul 67. Gradul de recuperare, R%, a fenolului și derivaților fenolici substituiți, din soluții apoase la utilizarea unor adsorbanti polimerici funcționalizați cu grupări olefinice

Derivat fenolic	Grad de recuperare, %		
	P-SA-OL-p	P-SA-OL-o	P-OL-p
Fenol	42,57	32,43	36,03
2,3-DMF	84,83	74,17	78,20
2,6-DMF	81,60	71,40	75,87
TMF	80,30	68,03	73,03
P-NF	91,27	73,09	79,27

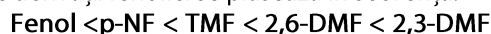
Se poate observa că cele mai mici grade de recuperare (36 - 43%) se obțin în cazul fenolului. În cazul derivaților substituiți ai fenolului, gradele de recuperare sunt considerabil mai ridicate, cuprinse între 68 și 91%, foarte probabil datorită creșterii polarității substratului și facilitării interacțiunilor  $\pi-\pi$ , substrat-adsorbant [230].

O comportare excelentă în calitate de adsorbant față de derivații fenolici substituiți a fost obținută în cazul adsorbantului polimer **P-SA-OL-p**, funcționalizat cu grupări olefinice

aromatice atașate matricii polimer suport prin punți eterice, gradele de recuperare fiind cuprinse între 80,30% și 91,27%. Recuperarea p-NF este extrem de avansată, de peste 91%.

Se poate constata că inserarea grupărilor funcționale cu comportare de centre active de adsorbție prin intermediul unei grupări eterice de tip "spacer-arm" conduce la o îmbunătățire semnificativă a capacității de adsorbție, foarte probabil datorită creșterii mobilității la nivelul centrului de adsorbție, în condițiile în care unele din speciile adsorbite sunt substituite la nucleul aromatic cu radicali alchil. Se poate aprecia că în aceste condiții împiedicările sterice sunt mai reduse, centrul activ de adsorbție având suficientă mobilitate pentru a adopta configurația spațială optimă pentru interacțiunea cu specia chimică adsorbită.

Capacitatea de adsorbție a matricilor polimerice funcționalizate cu grupări olefinice depinde de natura și structura derivatului fenolic adsorbit, foarte probabil datorită polarității substratului adsorbit afectând compatibilitatea cu centrele active ale adsorbantului polimer și intensitatea forțelor de interacțiune între substrat și centrele active. În ordine crescătoare a capacității de adsorbție derivații fenolici se plasează în secvența:



pe toți adsorbantii polimeri obținuți și testați prin cercetările efectuate în prezenta teză de doctorat.

Cele mai bune performanțe în calitate de adsorbant se observă în cazul matricii polimerice P-SA-OL-p. Se constată acest adsorbant este eficient în adsorbția fenolului, 2,3-DMF, 2,6-DMF, TMF și respectiv p-NF. Capacitatea de adsorbție maximă, de 0,318 mmoli/g de copolimer, se obține față de 2,3-DMF, caz în care prezența grupărilor alchil, cu efect inductiv respingător de electroni, determină o creștere a polarității substratului, favorizând adsorbția.

Viteza procesului de adsorbție este mare în primele 4 ore, timp în care se atinge peste 80 % din capacitatea maximă de adsorbție față de fenol și p-NF și peste 85 % din capacitatea maximă de adsorbție față de 2,3-DMF, 2,6-DMF și respectiv TMF. Deoarece procesul de adsorbție decurge rapid, acești polimeri funcționalizați pot fi folosiți cu succes în separarea fenolilor și derivaților substituiți ai acestora din soluții apoase. Adsorbantii solizi de tipul utilizat ar putea fi folosiți în procese de adsorbție în strat fix, pe coloană.

Se constată că suporturile polimerice funcționalizate testate sunt mult mai eficiente în procesul de separare a derivaților fenolici comparativ cu copolimerul sursă stiren-divinilbenzen clorometilat (vezi Tabelele 2-4) supus reacțiilor ulterioare polimer-analoge de funcționalizare, ceea ce confirmă faptul ca prin funcționalizare se pot obține matrici polimerice mai eficiente pentru realizarea adsorbției. Toți adsorbantii polimeri modificați prin funcționalizare cu grupări olefinice prezintă capacități de adsorbție la echilibru de 2-3 ori mai mari decât copolimerul sursă stiren-6,7% divinilbenzen clorometilat.

Deoarece proprietățile morfologice și texturale ale matricilor polimerice (dimensiunile granulelor de polimer, suprafața specifică, volumul și dimensiunile porilor) nu se modifică semnificativ prin funcționalizare este îndreptățită concluzia că îmbunătățirea consistentă a capacității de adsorbție poate fi atribuită centrelor active de tipul grupărilor olefinice introduse prin reacțiile polimer-analoge de modificare chimică.

Se poate considera de asemenea că adsorbția are loc preponderent la suprafața perlelor de copolimer sau în porii de dimensiuni mai mari, întrucât în mediu apos matricile polimerice reticulate, nu suferă un proces de gonflare semnificativă.



## 5. Adsorbanti cu centre active aminofosfonice și respectiv aminofosfinice, utilizați în reținerea Ni<sup>2+</sup> sau Cu<sup>2+</sup> din soluții apoase

### 5.1. Materiale și metode

Pentru studiile cinetice și termodinamice ale adsorbției ionilor metalici bivalenți de Ni<sup>2+</sup> și Cu<sup>2+</sup> pe suporturi polimere funcționalizate au fost utilizate soluții de concentrații inițiale diferite de metal bivalent: 5 mg L<sup>-1</sup>, 10 mg L<sup>-1</sup>, 20 mg L<sup>-1</sup>, 30 mg L<sup>-1</sup> și 40 mg L<sup>-1</sup>. Soluțiile de bază de Cu(II) și respectiv Ni(II) au fost preparate din soluții standard Merck de azotat al metalului [Me(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], în acid azotic 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

#### 5.1.1. Determinarea capacității de adsorbție pentru ioni metalici bivalenți de Ni<sup>2+</sup> și Cu<sup>2+</sup> pe suporturi polimere funcționalizate:

Se cântăresc cu precizie 0,100 g suport polimer funcționalizat care se introduc într-un pahar Erlenmeyer de 100 mL.

Se măsoară 25 mL soluție conținând ioni metalici de Ni<sup>2+</sup> și Cu<sup>2+</sup> care se introduc în paharul Erlenmeyer alături de suportul polimer. Probele se plasează într-o baie de apă cu termostatare și agitare, de tip Julabo SW22. Se pornește agitarea la 300 rpm și se iau probe la diferite intervale de timp pentru determinarea concentrației soluției. Determinările s-au efectuat la temperatura de 298 K cu o precizie de +/- 0.2 K. Concentrația finală se determină după 6 ore, timp apreciat ca necesar pentru stabilirea echilibrului termodinamic de adsorbție.

Concentrațiile ionilor metalici din soluție au fost determinate prin spectroscopie de absorbție atomică folosind un spectrometru de tip Varian SpectrAA 280 Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer cu flacără aer-acetilenă. Determinarea concentrației a fost realizată la lungimea de undă de 232 nm pentru Ni<sup>2+</sup> și 324,8 nm pentru Cu<sup>2+</sup>.

pH-ul soluției a fost ajustat la valoarea pH=7,3 pentru Ni<sup>2+</sup> [238, 239] și respectiv la pH=5 pentru Cu<sup>2+</sup> pentru a evita precipitarea.

Capacitatea de adsorbție a suporturilor polimere funcționalizate se calculează cu ajutorul relației:

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{W} \quad (29)$$

unde:  $q$  – capacitatea de adsorbție (mg.g<sup>-1</sup>)  
 $V$  – volumul de soluție luată în lucru (L)  
 $C_0$  – concentrația inițială a ionului Me(II) în soluție (mg.L<sup>-1</sup>)  
 $C$  – concentrația la timpul  $t$  a ionului Me(II) în soluție (mg.L<sup>-1</sup>)

### 5.1.2. Izotermele de adsorbție Langmuir

Pentru modelarea procesului de adsorbție/desorbție pe adsorbantii solizi, poate fi folosită izoterma Langmuir (vezi cap. 2.1.4.), dedusă din considerente cinetice:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (30)$$

unde:  $\Gamma$  - coeficient de adsorbție ([mg.g<sup>-1</sup>)  
 $\Gamma_{\max}$  - valoarea coeficientului de adsorbție când suprafața adsorbantului este saturată în strat monomolecular, [mg.g<sup>-1</sup>)  
 $C_e$  - concentrația de echilibru din soluție a substanței adsorbite, (mg.L<sup>-1</sup>)  
 $K$  - constanta termodinamică de echilibru a procesului de adsorbție-desorbție

Coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular  $\Gamma_{\max}$ , și respectiv constanta termodinamică a echilibrului de adsorbție-desorbție,  $K$ , se obțin prin liniarizarea izotermei Langmuir sub forma:

$$\frac{C_e}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} K} + \frac{C_e}{\Gamma_{\max}} \quad (32)$$

### 5.1.3. Izotermele de adsorbție Freundlich

În domeniul concentrațiilor medii, în locul izotermei Langmuir se poate folosi izoterma lui Freundlich [213, 215]:

$$\frac{x}{m} = a = \alpha \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (35)$$

unde:  $a$  - coeficient de adsorbție, [mg.g<sup>-1</sup>)  
 $C_e$  - concentrația de echilibru a soluției [mg.L<sup>-1</sup>)  
 $x$  - cantitatea de substanță adsorbită [mg]  
 $m$  - masa de adsorbant [g]  
 $\frac{1}{n}$  și  $\alpha$  - constante caracteristice fiecărui sistem adsorbant-adsorbat, dependente de temperatură;

$\frac{1}{n}$  depinde de natura forțelor de adsorbție, iar  $\alpha$  este o măsură a capacității de adsorbție a adsorbantului. Capacitatea de adsorbție crește cu creșterea diferenței de polaritate dintre adsorbant și solventul în care se gasește adsorbantul.

Deși ecuația lui Freundlich nu este valabilă decât în domeniul concentrațiilor medii și la temperaturi obișnuite, în practică aceasta este preferată deoarece este mai ușor de aplicat.

Tot din considerente practice coeficientul de adsorbție din ecuația lui Freundlich se exprimă frecvent și în kg substanță adsorbită/kg adsorbant și nu prin cantitatea de substanță adsorbită pe unitatea de suprafață de adsorbant, considerând suprafața constantă pe unitatea de masă a adsorbantului.

Pentru calculul parametrilor  $1/n$  și  $\alpha$  ai ecuației lui Freundlich, aceasta se liniarizează prin logaritmare:

$$\ln a = \ln \alpha + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (36)$$

#### 5.1.4. Studiul cinetic al adsorbției ionilor metalici bivalenți de $\text{Ni}^{2+}$ și $\text{Cu}^{2+}$ pe copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați.

Pentru a studia din punct de vedere cinetic procesul de adsorbție al ionilor metalici bivalenți de  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  pe copolimerii funcționalizați, s-a urmărit cu ajutorul unui spectrometru de tip Varian SpectrAA 280 Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer cu flacără aer-acetilenă, variația în timp a concentrației soluției de ion metalic în timpul procesului de adsorbție, pornind de la soluții de concentrație inițială cunoscută, de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Adsorbția a fost studiată într-o baie de apă cu termostatare și agitare, de tip Julabo SW22 asigurând menținerea constantă a temperaturii la  $298 \text{ K}$  cu o abatere maximă de  $\pm 0,2 \text{ K}$ .

Pentru studiul cinetic al adsorbției se utilizează ecuațiile cinetice corespunzătoare proceselor de pseudo-ordin 1 și pseudo-ordin 2, cunoscute din literatura [78, 209, 210]:

**Ecuația Lagergren pentru pseudo-ordin 1:**

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (42)$$

unde:  $t$  – timpul  
 $q$  – capacitatea de adsorbție la timpul  $t$ , [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]  
 $q_e$  – capacitatea de adsorbție la stabilirea echilibrului, [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]  
 $k_1$  – constanta de viteză a procesului de adsorbție

**Ecuația Ho și McKay pentru pseudo-ordin 2:**

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (43)$$

unde:  $t$  – timpul  
 $q$  – capacitatea de adsorbție la timpul  $t$ , [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]  
 $q_e$  – capacitatea de adsorbție la stabilirea echilibrului, [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]  
 $k_2$  – constanta de viteză a procesului de adsorbție

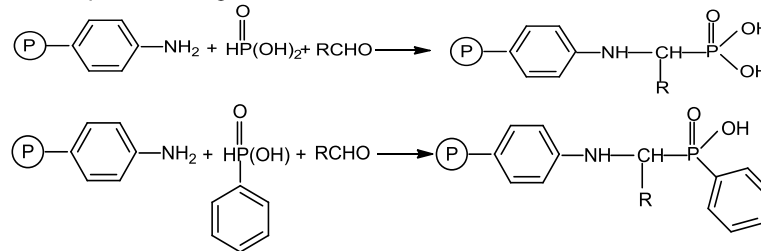
$q_e$  se calculează cu ajutorul relației de mai jos:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W}$$

unde:  $q_e$  – capacitatea de adsorbție la stabilirea echilibrului [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]  
 $V$  – volumul de soluție luată în lucru (L)  
 $C_0$  – concentrația inițială a ionului metalic în soluție ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
 $C_e$  – concentrația la echilibru a ionului metalic din soluție ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )  
 $W$  – masa de adsorbant (g)

## 5.2. Obținerea de copolimeri stiren-divinilbenzen funcționaliți cu grupări acid aminofosfonic sau grupări acid aminofosfinic

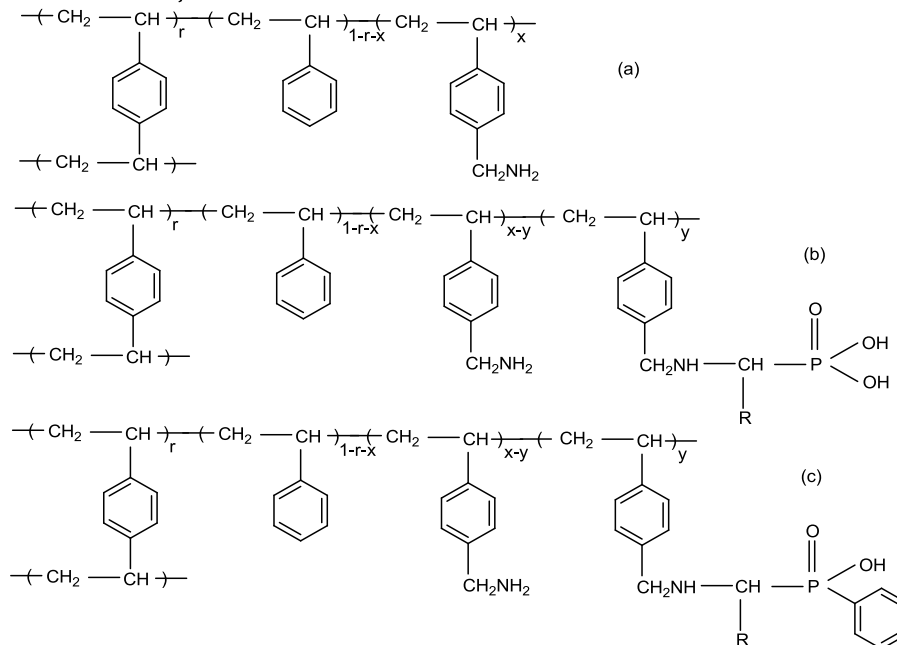
Reacțiile de funcționalizare cu grupări de tip acid aminofosfonic și respectiv acid aminofosfinic sunt prezentate generic în Schema 9.



Schema 9. Prepararea acizilor aminofosfonici și aminofosfinici grefați pe copolimeri stiren-divinilbenzen

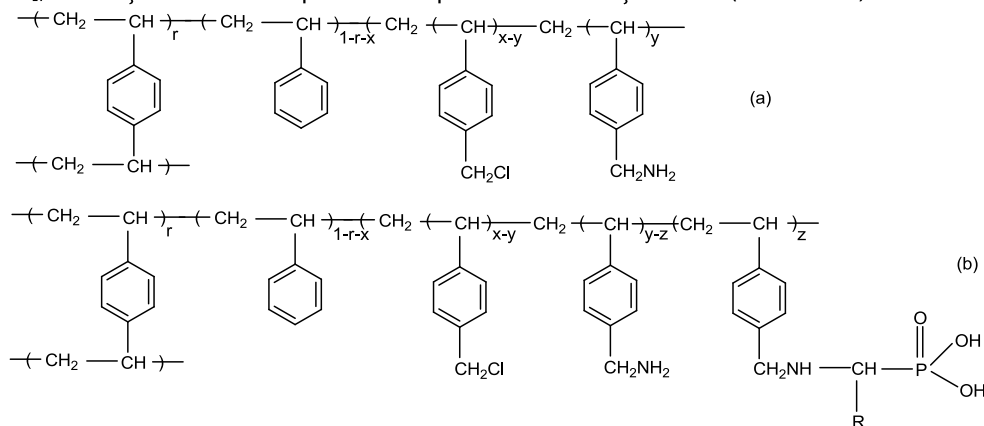
Copolimerii stiren-1% divinilbenzen au fost funcționalizați cu grupări de tip acid aminofosfonic și respectiv aminofosfinic prin reacții polimer-analoge "one-pot" Kabatachnik-Fields, modificând chimic gruparea amino grefată pe suportul copolimer sursă prin reacție benzaldehidă (sau propionaldehidă) și cu acid fosforos în tetrahidrofuran sau acid fenilfosfinic (conform Schemei 9).

În vederea utilizării ca adsorbantă a copolimerilor stiren -1%divinilbenzen funcționalizați cu centre active de tipul grupărilor pendante acid aminofosfonic sau aminofosfinic, s-a impus determinarea gradelor de funcționalizare și în acest scop s-a utilizat metoda de modelare statistică, publicată anterior [231, 232], a unității structurale repetitive a copolimerului funcționalizat (Schema 10).



Schema 10. Structura statistică a unității repetitive a copolimerului inițial de tip "gel" (a) și a copolimerului funcționalizat cu grupări aminofosfonice (b) și respective cu grupări amino fosfinice (c) [231, 232].

În cazul copolimerilor macroporoși stiren-15%divinilbenzen funcționalizați cu grupări pendante de tip acid aminofosonic, s-a impus determinarea gradelor de funcționizare și în acest scop s-a utilizat metoda de modelare statistică, publicată anterior [231], a unității structurale repetitive a copolimerului funcționalizat (Schema 11).



Schema 11. Structura statistica a unitatii repetitive a copolimerului initial macroporos (a) si a copolimerului funcționalizat cu grupări aminofosfonice (b)

Reactivi: Acid fosforos (Aldrich), acid fenilfosfinic (Fluka), benzaldehida (Merck), propionaldehida (Merck), alcool metilic (Chimopar), acetona (Chimopar), eter etilic (Chimopar), copolimerii stiren-divinilbenzen grețați cu grupări amino s-au folosit ca suport initial: copolimer stiren-1% divinilbenzen funcționalizat cu grupări amino (Fluka, 2 mmoli grupări amino /g copolimer, N=2,8%), copolimer stiren-15%divinilbenzen funcționalizat cu grupări amino (N=2,67%) a fost obținut de la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iasi, colectivul Dr. Stela Drăgan.

### 5.2.1. Obținerea de copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări acid aminofosonic

Sinteza s-a efectuat după metoda de lucru descrisă într-o publicație anterioară [231]. 5 g copolimer stiren-divinilbenzen de tip „gel” funcționalizat cu grupări amino, PG-NH<sub>2</sub> stiren-1%divinilbenzen, 2 mmoli grupări amino/g copolimer, N=2,8%) și respectiv copolimer stiren-divinilbenzen macroporos funcționalizat cu grupări amino, PM-NH<sub>2</sub>: stiren-15% divinilbenzen, 1,74 mmol grupări amino/g copolymer, N=2,67%), acid fosforos și aldehida (benzaldehida și respectiv propionaldehida) au fost introduși în 50 ml tetrahidrofuran. S-a utilizat un raport molar grupări amino : acid fosforos:aldehida = 1:1.5:1. Amestecul a fost menținut timp de 24 ore, sub agitare, la 55 °C. După filtrare, produșii au fost spălați cu alcool metilic (3x20ml), acetonă (3x20ml) și eter etilic (3x20ml) și apoi s-au uscat la 50°C timp de 24 ore.

Pentru determinarea conținutului de fosfor din produsele de sinteză, s-a folosit metoda Schöniger [3 - 5]. Metoda constă în arderea în atmosferă de oxigen a unei probe din produsul final, (aproximativ 6 mg) absorbția P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> format în apă și titrarea volumetrică în prezență de Eriocrom negru T cu soluția de ceriu (III) 0,005 M.

### 5.2.2. Obținerea copolimerilor stiren-divinilbenzen funcționaliți cu grupări acid aminofosfinic

Sinteza s-a efectuat după metoda de lucru descrisă într-o publicație anterioară [232]. Un amestec de 5 g copolimer stiren-divinilbenzen de tip "gel" funcționalizat cu grupări amino, PG-NH<sub>2</sub>: stiren-1%divinilbenzen, 2 mmoli grupări amino/g copolimer, N=2.8%), acid fenilfosfinic, benzaldehidă (și respectiv propionaldehidă) în 50 ml solvent (tetrahidrofuran) a fost menținut sub agitare timp de 24 ore, la 55°C. A fost utilizat un raport molar grupări amino : acid fenilfosfinic:aldehida = 1:1.5:1. După filtrare, produșii au fost spălați cu alcool metilic (3x20ml), acetonă (3x20ml) și eter etilic (3x20ml) și apoi s-au uscat la 50°C timp de 24 ore.

Pentru determinarea conținutului de fosfor din produsele de sinteză, s-a folosit metoda Schöniger [3 - 5]. Metoda constă în arderea în atmosferă de oxigen a unei probe din produsul final, (aproximativ 6 mg) absorbția P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> format în apă și titrarea volumetrică în prezență de Eriocrom negru T cu soluția de ceriu (III) 0,005 M.

### 5.3. Caracterizarea copolimerilor stiren-divinilbenzen funcționaliți cu grupări acid aminofosfonic sau aminofosfinic

Prin metodele prezentate în secțiunea anterioară obținuți 6 noi adsorbantți polimeri [231, 232]: 4 adsorbantți solizi cu centre active de tipul grupărilor acid aminofosfonic grefate pe copolimeri de tip "gel" stiren-1%divinilbenzen și respectiv pe copolimeri macroporoși stiren-15%divinilbenzen și 2 adsorbantți solizi cu centre active de tipul grupărilor acid aminofosfinic grefate pe copolimeri de tip "gel" stiren-1%divinilbenzen. Caracteristicile adsorbantților polimeri sunt prezentate în Tabelul 68 și 69.

Tabelul 68. Caracteristicile adsorbantților polimeri derivați din copolimeri sursă de tip "gel" stiren-1% divinilbenzen [231,232, 236]

Cod adsorbant macromolecular	R -	P (% masă)	x	Y	Randament funcționaliz.,% $\eta_F = \frac{y}{x} \cdot 100$	G <sub>F</sub> (mmoli grupări funcționale/g de copolimer)
PG-Ph-AFO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	4,61	0,21	0,20	95,24	1,41
PG-Et-AFO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	3,79	0,21	0,15	71,42	1,24
PG-Ph-AFI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	3,12	0,21	0,14	66,66	1,03
PG-Et-AFI	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	4,22	0,21	0,19	90,48	1,30

Tabelul 69. Caracteristicile adsorbantților polimeri derivați din copolimeri sursă macroporoși stiren-15% divinilbenzen [231]

Cod adsorbant macromolecular	R -	P (% masă)	x	y	z	Randament funcționaliz.,% $\eta_F = \frac{z}{y} \cdot 100$	G <sub>F</sub> (mmoli grupări funcționale/g de copolimer)
PM-Ph-AFO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	2,04	0,30	0,22	0,094	42,72	0,69
PM-Et-AFO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	1,81	0,30	0,22	0,079	35,90	0,58

Spectrele FT-IR s-au realizat pe un Spectrometru Shimadzu IR Prestige 21 în pastile de KBr. Scăderea intensitatii benzii de adsorbție a grupării amino de la 1595 cm<sup>-1</sup> confirmă faptul

ca reacția a avut loc la nivelul acesteia. Benzile din spectrul FT-IR, observate la  $1170\text{ cm}^{-1}$  și  $1051\text{ cm}^{-1}$ , sunt atribuite grupărilor P=O și respectiv P-OH din derivatul aminofosfonic, iar benzile de la  $1160\text{ cm}^{-1}$  și respectiv  $1031\text{ cm}^{-1}$  sunt benzile echivalente din derivatul aminofosfinic, în acord și cu date de literatură [237, 238]. Se confirmă astfel funcționalizarea prin reacții polimer-analoge.

Spectrele EDX (Energy Dispersive X-ray Microanalysis) ale copolimerilor funcționalizați prin reacții polimer-analoge, determinate utilizând un echipament de tip Inspect S Scanning Electron Microscope (SEM) indică prezența semnalului caracteristic pentru fosfor. În cazul produșilor derivați din copolimerii sursă PM-NH<sub>2</sub>, obținuți din derivați clorometilați este evidențiată și prezența clorului. Date suport sunt prezentate în Figura 182 și Figura 183.

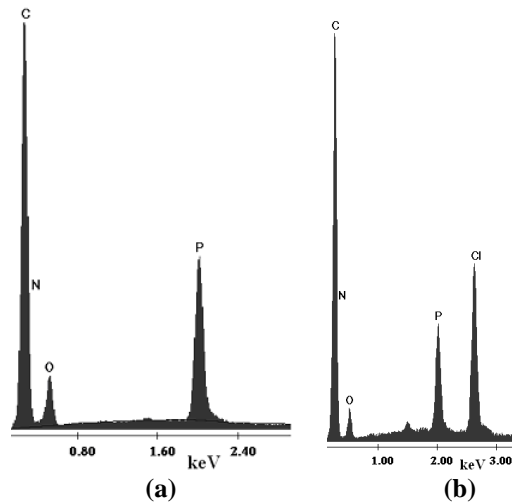


Figura 182- Spectrul EDX pentru copolimerul PG-Ph-AFO (a) și respective PM-Ph-AFO (b) [231]

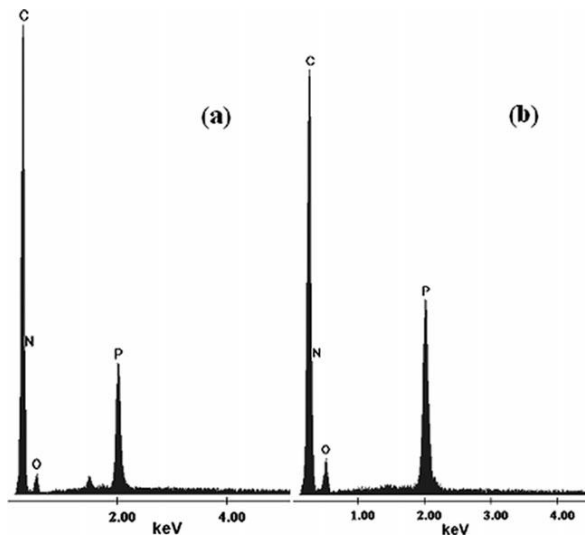


Figura 183- Spectrul EDX pentru copolimerul PG-Ph-AFI (a) și respectiv PG-Et-AFI (b). [232]

Comportarea termică a polimerilor a fost investigată prin termografie diferențială (TG-DTA) pe un echipament Mettler-Toledo TGA/SDTA 851-LF1100, în intervalul de temperatură 25-900 °C, la o viteză de încălzire de 10 °C/min, în atmosferă de azot. Curba TG permite observarea domeniilor de temperatura în care polimerul funcționalizat prezintă pierderi de masă.

Datele termogravimetrice sunt similare pentru adsorbții polimeri studiați, confirmând stabilitatea termică a acestora până la cca. 250°C. Aceste date confirmă faptul că adsorbții obținuți pot avea aplicabilitate largă în procese de adsorbție de interes practic. În Figura 184 sunt prezentate date pentru adsorbantul polimer PM-Ph-AFO.

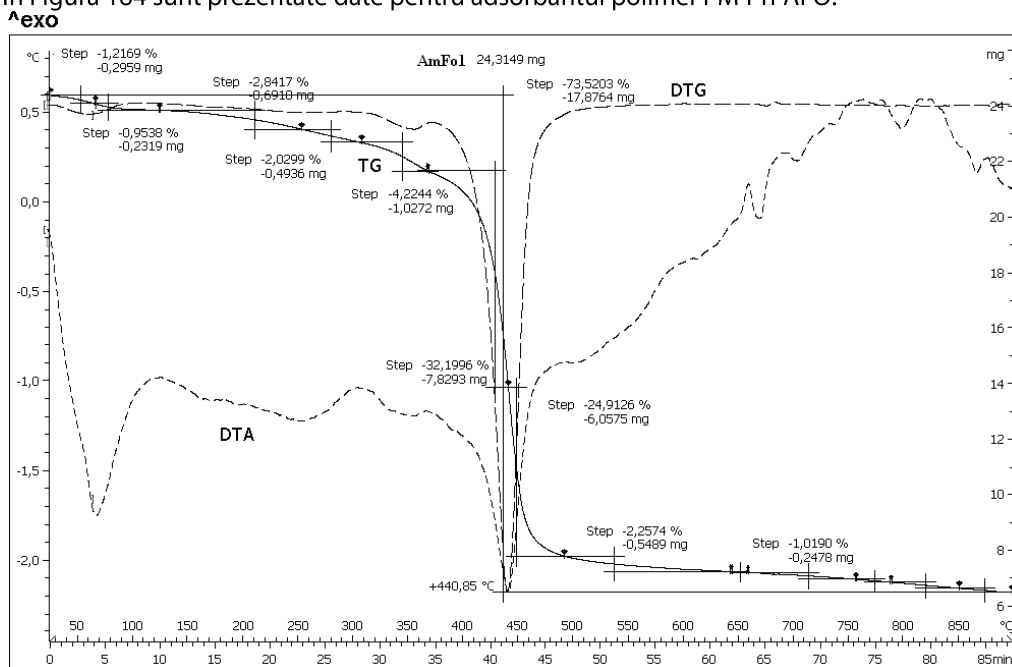


Figura 184- Curbele TG, DTA și DTG ale copolimerului PM-Ph-AFO.

Primul etapă de pierdere de masă, între 25 și 250 °C, de ~ 7% poate fi atribuită evaporării produselor volatile generice adsorbite fizic de copolimer. Pierderea de masa de ~ 10% din etapa a doua, între 250 și 370 °C, a fost atribuită depolimerizării lanțurilor stirenice, degradării eventualilor oligomeri stirenici și degradării legăturilor P-C din grupările pendante. Pierderea majoră de masă de ~ 57% din etapa a treia, între 370 și 850 °C poate fi atribuită foarte probabil degradării unităților de divinilbenzen și a celorlalte resturi organice [231].

Pierderea totală de masă observată pentru copolimerul sursă PG-NH<sub>2</sub> a fost de cca. 82% în vreme ce pentru copolimerii PG-Ph-AFO și PG-Et-AFO pierderea a fost de cca. 73%. Pierderea de masa pentru copolimerul sursă initial PM-NH<sub>2</sub> a fost de cca. 93%, în vreme ce pentru copolimerii PM-Ph-AFO și respectiv PM-Et-AFO pierderea a fost de cca. 85%.

Dimensiunile perlelor de copolimer PM-Ph-AFO au fost determinate prin prin microscopie electronica de baleiaj utilizând ca echipament Inspect S Scanning Electron Microscope (Figura 185, 186).



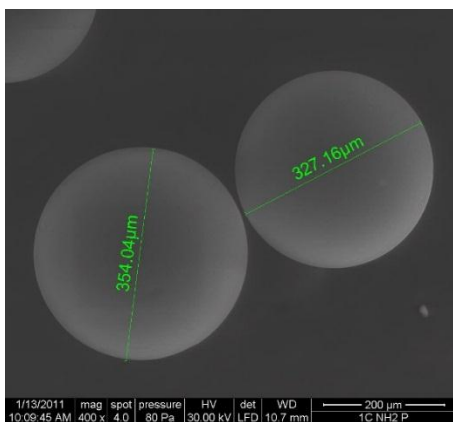


Figura 185-. SEM pt copolimerul PM-Ph-AFO [231].

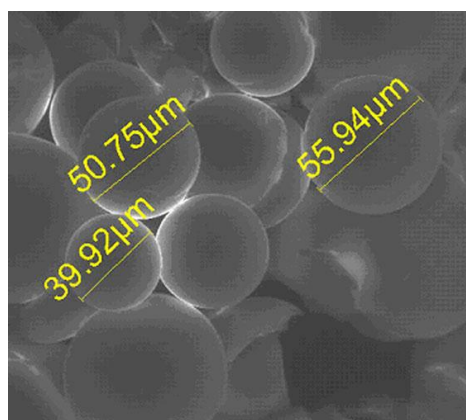


Figura 186- Imagistică SEM pt copolimerul PG-Ph-AFI [232].

Din imaginile SEM se observă că dimensiunile perlelor de copolimer macroporos sunt cuprinse între 330 și 360  $\mu\text{m}$ , în vreme ce perlele de copolimer de tip gel sunt mult mai fine, cu dimensiuni cuprinse între 40 și 60  $\mu\text{m}$ .

#### 5.4. Studiului adsorbției ionilor de Cu(II) și Ni(II) pe copolimerii stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări acid aminofosonic și aminofosfinic

Matricile polimere funcționalizate, obținute și caracterizate, au fost folosite pentru evaluarea proprietăților și performanțelor în calitate de adsorbanți pentru îndepărtarea ionilor de Cu(II) și Ni(II) din soluții apoase.

În literatură am publicat studii preliminare privind reținerea ionilor de Ni<sup>2+</sup> sau Cu<sup>2+</sup> din soluții apoase folosind copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări pendante conținând fosfor [231, 232, 233, 234, 235, 236].

Tabel 70. Variația în timp a concentrației reziduale de Ni<sup>2+</sup> din soluție și a capacității de adsorbție la utilizarea ca adsorbanti a copolimerilor funcționalizați de tip "gel", la 298 K

Timp (min)	PG-Ph-AFO		PG-Et-AFO		PG-Ph-AFI		PG-Et-AFI	
	C	q	C	q	C	q	C	q
0	10,000	0,000	10,000	0,000	10,000	0,000	10,000	0,000
5	8,910	0,263	7,800	0,531	8,980	0,252	7,860	0,531
15	8,850	0,281	7,215	0,692	8,494	0,371	7,678	0,571
30	8,800	0,293	7,129	0,704	8,420	0,392	7,365	0,660
45	8,700	0,302	7,010	0,731	8,310	0,410	7,246	0,692
60	8,649	0,310	6,890	0,773	8,244	0,431	7,056	0,722
90	8,432	0,370	6,780	0,792	8,215	0,444	7,020	0,733
120	8,150	0,452	6,590	0,840	8,120	0,460	6,950	0,743
240	8,060	0,470	6,520	0,860	8,124	0,462	6,895	0,770
300	8,026	0,472	6,510	0,861	8,098	0,464	6,897	0,771
360	(C <sub>e</sub> ) 8,028	(q <sub>e</sub> ) 0,474	(C <sub>e</sub> ) 6,490	(q <sub>e</sub> ) 0,861	(C <sub>e</sub> ) 8,097	(q <sub>e</sub> ) 0,465	(C <sub>e</sub> ) 6,889	(q <sub>e</sub> ) 0,772

C – Concentrația reziduală de Ni<sup>2+</sup>, în mg.L<sup>-1</sup>

q – Capacitatea de adsorbție în mg.g<sup>-1</sup> de copolimer

Tabelul 71. Variația în timp a concentrației reziduale de Ni<sup>2+</sup> din soluție și a capacității de adsorbție la utilizarea ca adsorbanti a copolimerilor funcționalizati macroporoși, la 298 K

Timp (min)	PM-Ph-AFO		PM-Et-AFO	
	C	q	C	q
0	10,000	0,000	10,000	0,000
5	8,050	0,484	8,520	0,369
15	7,980	0,500	8,210	0,445
30	7,450	0,634	8,150	0,459
45	7,230	0,688	8,100	0,473
60	7,160	0,702	8,020	0,492
90	7,080	0,726	7,910	0,519
120	6,910	0,766	7,870	0,527
240	6,845	0,781	7,832	0,539
300	6,850	0,780	7,840	0,536
360	(C <sub>e</sub> ) 6,860	(q <sub>e</sub> ) 0,780	(C <sub>e</sub> ) 7,840	(q <sub>e</sub> ) 0,536

C – Concentrația reziduală de Ni<sup>2+</sup>, în mg.L<sup>-1</sup>  
 q – Capacitatea de adsorbție în mg.g<sup>-1</sup> de copolimer

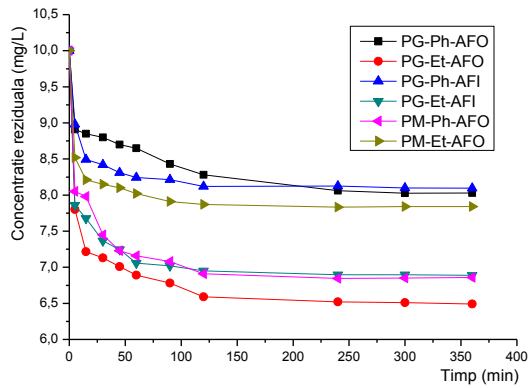


Figura 187. Reprezentarea variației concentrației reziduale a ionilor de Ni<sup>2+</sup> din soluție funcție de timp, la temperatura de 298 K, pentru copolimerii funcționalizati

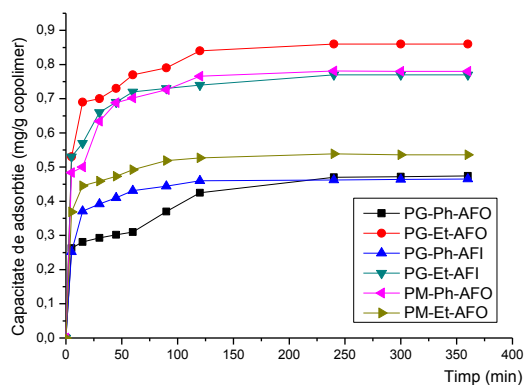


Figura 188 - Reprezentarea variației capacității de adsorbție a ionilor de Ni<sup>2+</sup> din soluție funcție de timp, la temperatura de 298 K, pentru copolimerii funcționalizati

Tabel 72. Variația în timp a concentrației reziduale de  $\text{Cu}^{2+}$  din soluție și a capacității de adsorbție la utilizarea ca adsorbantă a copolimerilor funcționaliți de tip "gel", la 298 K

Timp (min)	PG-Ph-AFO		PG-Et-AFO		PG-Ph-AFI		PG-Et-AFI	
	C	q	C	q	C	q	C	q
0	10,000	0,000	10,000	0,000	10,000	0,000	10,000	0,000
5	8,689	0,312	5,800	1,014	9,651	0,087	7,658	0,583
15	8,589	0,385	5,625	1,015	9,460	0,128	7,621	0,594
30	8,164	0,454	5,451	1,053	9,384	0,120	7,365	0,657
45	8,088	0,465	5,331	1,092	9,351	0,123	7,298	0,675
60	8,028	0,466	5,254	1,146	9,329	0,163	7,125	0,706
90	8,026	0,468	5,123	1,190	9,315	0,167	6,895	0,743
120	8,025	0,468	5,023	1,228	9,278	0,176	6,894	0,758
240	8,028	0,474	4,910	1,241	9,221	0,190	6,887	0,773
300	8,026	0,475	4,890	1,255	9,220	0,190	6,897	0,770
360	(C <sub>e</sub> ) 8,027	(q <sub>e</sub> ) 0,475	(C <sub>e</sub> ) 4,890	(q <sub>e</sub> ) 1,255	(C <sub>e</sub> ) 9,220	(q <sub>e</sub> ) 0,190	(C <sub>e</sub> ) 6,889	(q <sub>e</sub> ) 0,773

C – Concentrația reziduală de  $\text{Cu}^{2+}$ , în  $\text{mg.L}^{-1}$

q – Capacitatea de adsorbție în  $\text{mg.g}^{-1}$  de copolimer

Tabel 73. Variația în timp a concentrației reziduale de  $\text{Cu}^{2+}$  din soluție și a capacității de adsorbție la utilizarea ca adsorbantă a copolimerilor funcționaliți macroporoși, la temperatura de 298 K

Timp (min)	PM-Ph-AFO		PM-Et-AFO	
	C	q	C	q
0	10,000	0,000	10,000	0,000
5	9,670	0,081	9,870	0,033
15	9,570	0,106	9,840	0,040
30	9,360	0,158	9,732	0,067
45	9,225	0,191	9,681	0,080
60	9,180	0,199	9,573	0,107
90	9,090	0,218	9,521	0,119
120	9,010	0,242	9,480	0,129
240	8,974	0,252	9,437	0,140
300	8,960	0,256	9,420	0,144
360	(C <sub>e</sub> ) 8,950	(q <sub>e</sub> ) 0,258	(C <sub>e</sub> ) 9,420	(q <sub>e</sub> ) 0,144

C – Concentrația reziduală de  $\text{Cu}^{2+}$ , în  $\text{mg.L}^{-1}$

q – Capacitatea de adsorbție în  $\text{mg.g}^{-1}$  de copolimer

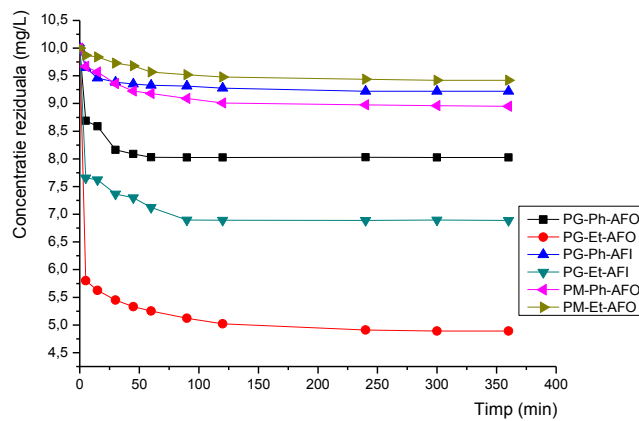


Figura 189 - Reprezentarea comparativă a variației concentrației reziduale a ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din soluție funcție de timp, la temperatura de 298 K

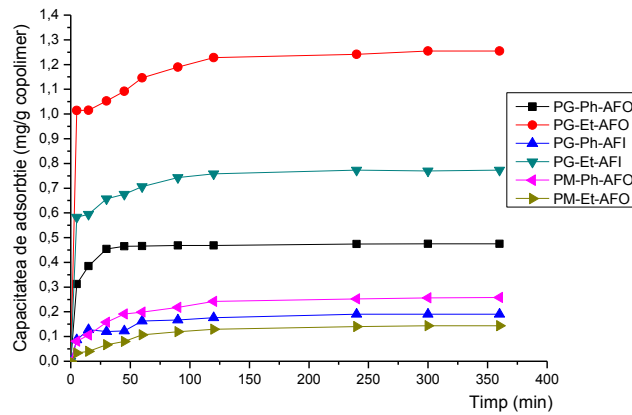


Figura 190 - Reprezentarea comparativă a variației capacității de adsorbție a ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din soluție funcție de timp, la temperatura de 298 K, pentru copolimerii funcționalizați

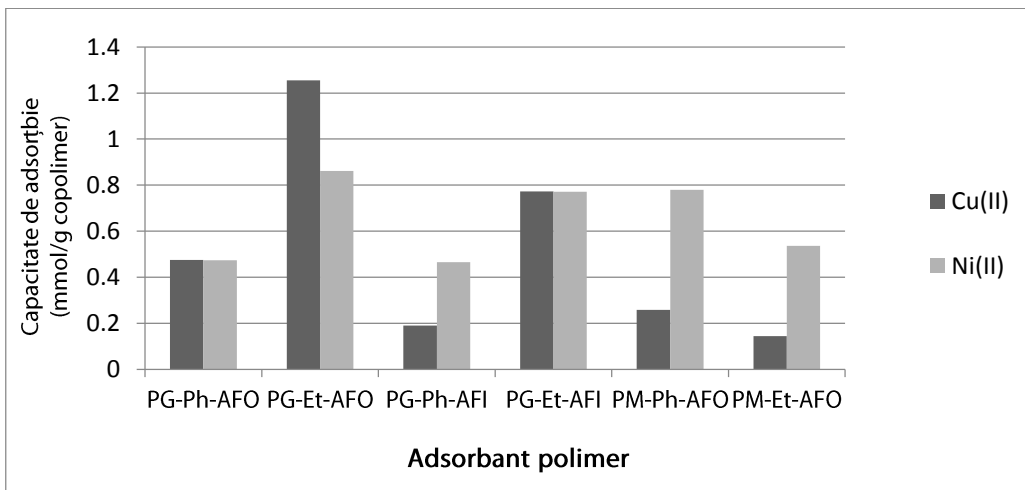


Figura 191 - Reprezentarea comparativă a capacității de adsorbție la echilibru pentru ionii de  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Ni}^{2+}$  la temperatura de 298 K pe adsorbantii polimeri funcționalizați

### 5.5. Studiul adsorbției ionilor de $\text{Ni}^{2+}$ și $\text{Cu}^{2+}$ pe adsorbantii polimeri funcționalizați utilizând izotermele de adsorbție Langmuir.

Coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular,  $\Gamma_{\text{max}}$ , și respectiv constanta termodinamică a echilibrului de adsorbție-desorbție,  $K$ , se obțin prin liniarizarea izotermei Langmuir sub forma:

$$\frac{C_e}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\text{max}}K} + \frac{C_e}{\Gamma_{\text{max}}} \quad (32)$$

Tabelul 74. Valoarea concentrației inițiale, a concentrației la echilibru și a coeficientului de adsorbție, la temperatura de 298 K, în cazul adsorbției ionilor de Ni<sup>2+</sup> și Cu<sup>2+</sup> pe adsorbantii polimeri funcționalizati

Ion	Adsorbant polimer funcționalizat												
	PG-Ph-AFO		PG-Et-AFO		PG-Ph-AFI		PG-Et-AFI		PM-Ph-AFO		PM-Et-AFO		
C <sub>i</sub>	C <sub>e</sub>	Γ	C <sub>e</sub>	Γ	C <sub>e</sub>	Γ	C <sub>e</sub>	Γ	C <sub>e</sub>	Γ	C <sub>e</sub>	Γ	
Ni <sup>2+</sup>	5	3,500	0,360	2,846	0,530	3,600	0,340	3,200	0,450	3,200	0,445	3,700	0,323
	10	8,060	0,470	6,520	0,860	7,250	0,460	6,895	0,770	6,845	0,781	7,832	0,539
	20	16,700	0,770	15,300	1,170	16,200	0,920	15,800	1,020	16,400	0,892	16,900	0,769
	30	25,900	0,940	24,300	1,350	26,100	0,930	24,800	1,260	25,000	1,239	26,220	0,940
	40	35,900	0,940	34,200	1,360	35,900	0,940	34,700	1,260	35,000	1,235	36,200	0,947
Cu <sup>2+</sup>	C <sub>i</sub>	C <sub>e</sub>	Γ	C <sub>e</sub>	Γ	C <sub>e</sub>	Γ	C <sub>e</sub>	Γ	C <sub>e</sub>	Γ	C <sub>e</sub>	Γ
	5	3,563	0,346	2,256	0,680	4,270	0,178	3,960	0,240	4,140	0,210	4,450	0,136
	10	8,028	0,474	4,910	1,240	9,220	0,190	6,895	0,760	8,974	0,252	9,437	0,140
	20	17,380	0,645	14,068	1,440	18,650	0,331	16,858	0,780	18,200	0,448	19,000	0,240
	30	26,750	0,802	24,035	1,460	28,188	0,438	26,564	0,840	27,900	0,522	28,800	0,286
40	36,770	0,797	34,023	1,460	38,150	0,445	36,527	0,840	37,800	0,524	38,800	0,286	

Concentrațiile C<sub>i</sub> și C<sub>e</sub> exprimate în mg.L<sup>-1</sup>

Coeficienții de adsorbție Γ, exprimați în mg.g<sup>-1</sup> de copolimer

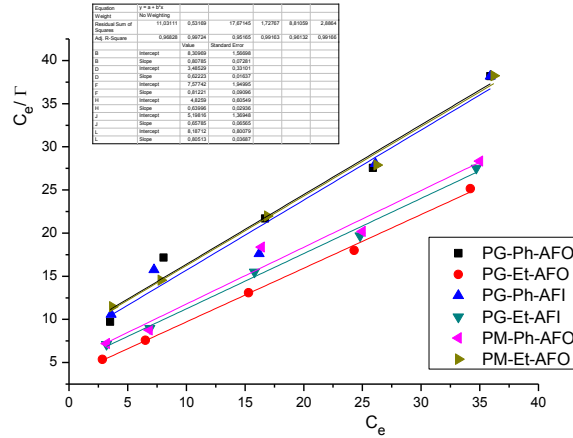


Figura 192. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția Ni<sup>2+</sup> pe adsorbantii polimeri funcționalizati, la 298 K

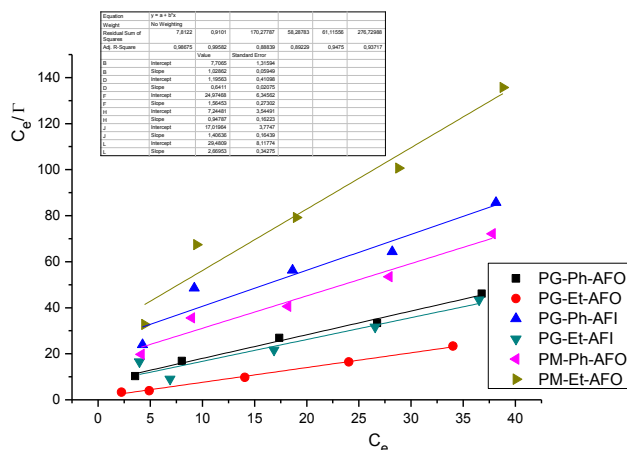


Figura 193. Izotermele de adsorbție Langmuir liniarizate, la adsorbția Cu<sup>2+</sup> pe adsorbantii polimeri funcționalizati, la 298 K

Din parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir liniarizate au fost calculate valorile constantei termodinamice a echilibrului de adsorbție-desorbție și coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular,  $\Gamma_{\max}$ , și coeficienții de determinare, în cazul adsorbției ionilor de  $\text{Ni}^{2+}$  și respectiv  $\text{Cu}^{2+}$  pe adsorbantii polimeri funcționalizați, la temperatura de 298 K. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 75.

Tabelul 75.

Tabelul 75. Valorile constantei termodinamice a echilibrului de adsorbție-desorbție și coeficientul de adsorbție la saturarea suprafeței în strat monomolecular,  $\Gamma_{\max}$

Adsorbant polimer	Ion adsorbit	K	$\Gamma_{\max}$ mg.g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
PG-Ph-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,097	1,238	0,9683
	Cu <sup>2+</sup>	0,133	0,972	0,9868
PG-Et-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,178	1,607	0,9972
	Cu <sup>2+</sup>	0,536	1,560	0,9958
PG-Ph-AFI	Ni <sup>2+</sup>	0,109	1,229	0,9421
	Cu <sup>2+</sup>	0,063	0,639	0,8884
PG-Et-AFI	Ni <sup>2+</sup>	0,133	1,562	0,9916
	Cu <sup>2+</sup>	0,131	1,055	0,8923
PM-Ph-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,127	1,520	0,9613
	Cu <sup>2+</sup>	0,083	0,711	0,9475
PM-Et-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,098	1,242	0,9917
	Cu <sup>2+</sup>	0,091	0,375	0,9372

Folosind valorile constantelor de echilibru  $K$  determinate din ecuația izotermei Langmuir se calculează factorul de separare  $R_L$  cu ajutorul relației:

$$R_L = \frac{1}{1 + K \cdot C_0}$$

unde:  $K$  – constanta de echilibru determinată cu ajutorul izotermei Langmuir  
 $C_0$  – concentrația inițială a soluției de adsorbat [mmolL<sup>-1</sup>]

Conform datelor din literatura [215],

$R_L > 1$                 semnifică o adsorbție nefavorabilă,  
 $R_L = 1$                 semnifică o adsorbție liniară,  
 $1 > R_L > 0$ ,        semnifică o adsorbție favorabilă  
 $R_L = 0$                 semnifică o adsorbție ireversibilă.

Valorile factorului de separare  $R_L$  în cazul adsorbției ionilor de  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  sunt prezentate în Tabelul 76:

Tabelul 76. Valori calculate pentru factorul de separare,  $R_L$

Ion adsorbit	$C_0$ (mg/L)	$R_L$ PG-Ph-AFO	$R_L$ PG-Et-AFO	$R_L$ PG-Ph-AFI	$R_L$ PG-Et-AFI	$R_L$ PM-Ph-AFO	$R_L$ PM-Et-AFO
Ni <sup>2+</sup>	5	0,673	0,529	0,647	0,601	0,612	0,671
	10	0,508	0,360	0,478	0,429	0,441	0,505
	20	0,340	0,219	0,314	0,273	0,282	0,338
	30	0,256	0,158	0,234	0,200	0,208	0,254
	40	0,205	0,123	0,187	0,158	0,164	0,203
Cu <sup>2+</sup>	5	0,601	0,272	0,760	0,604	0,707	0,687
	10	0,429	0,157	0,613	0,433	0,546	0,524
	20	0,273	0,085	0,442	0,276	0,376	0,355
	30	0,200	0,059	0,346	0,203	0,287	0,268
	40	0,158	0,045	0,284	0,160	0,231	0,216

Datele obținute indică în toate cazurile o adsorbție favorabilă. Se poate concluziona că adsorbția ionilor de  $Ni^{2+}$  și respectiv  $Cu^{2+}$  din soluții apoase este o adsorbție în monostrat, respectând modelul Langmuir.

## 5.6. Studiul adsorbției ionilor de $Ni^{2+}$ și $Cu^{2+}$ pe adsorbantii polimeri funcționaliți utilizând izotermele de adsorbție Freundlich

Pentru a verifica dacă se respectă modelul de adsorbție tip Freundlich a fost reprezentată grafic forma liniarizată a izotermei Freundlich pentru procesul de adsorbție a ionilor de  $Ni^{2+}$  și  $Cu^{2+}$  din soluții apoase pe copolimerii funcționaliți studiați, la temperatura de 298 K:

$$\ln a = \ln \alpha + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (36)$$

Tabel 77. Valoarea parametrilor necesari reprezentării grafice a izotermei Freundlich în cazul adsorbției ionilor de  $Ni^{2+}$  și  $Cu^{2+}$  din soluții apoase pe copolimerii funcționaliți, la 298 K

$Ni^{2+}$	PG-Ph-AFO		PG-Et-AFO		PG-Ph-AFI		PG-Et-AFI		PM-Ph-AFO		PM-Et-AFO	
	$C_i$ mg.L <sup>-1</sup>	$\ln a$	$\ln q_e$	$\ln a$	$\ln q_e$	$\ln a$	$\ln q_e$	$\ln a$	$\ln q_e$	$\ln a$	$\ln q_e$	$\ln a$
5	1,253	-1,018	1,046	-0,643	1,281	-1,085	1,163	-0,806	1,163	-0,810	1,308	-1,130
10	2,087	-0,749	1,875	-0,150	1,981	-0,780	1,931	-0,261	1,924	-0,247	2,058	-0,617
20	2,815	-0,260	2,728	0,154	2,785	-0,053	2,760	0,019	2,797	-0,114	2,827	-0,263
30	3,254	-0,061	3,190	0,302	3,262	-0,074	3,211	0,233	3,219	0,214	3,267	-0,062
40	3,581	-0,061	3,532	0,307	3,581	-0,061	3,547	0,233	3,555	0,211	3,589	-0,054
$Cu^{2+}$	PG-Ph-AFO		PG-Et-AFO		PG-Ph-AFI		PG-Et-AFI		PM-Ph-AFO		PM-Et-AFO	
	$C_i$ mg.L <sup>-1</sup>	$\ln a$	$\ln q_e$	$\ln a$	$\ln q_e$	$\ln a$	$\ln q_e$	$\ln a$	$\ln q_e$	$\ln a$	$\ln q_e$	$\ln a$
5	1,271	-1,060	0,814	-0,386	1,452	-1,724	1,376	-1,408	2,194	-1,379	2,245	-1,966
10	2,083	-0,746	1,591	0,216	2,221	-1,659	1,931	-0,276	2,901	-0,803	2,944	-1,426
20	2,855	-0,438	2,644	0,365	2,926	-1,107	2,825	-0,243	3,329	-0,649	3,360	-1,253
30	3,287	-0,221	3,180	0,376	3,339	-0,825	3,280	-0,177	3,632	-0,647	3,658	-1,253
40	3,605	-0,227	3,527	0,377	3,642	-0,809	3,598	-0,172	3,632	-0,647	3,658	-1,253

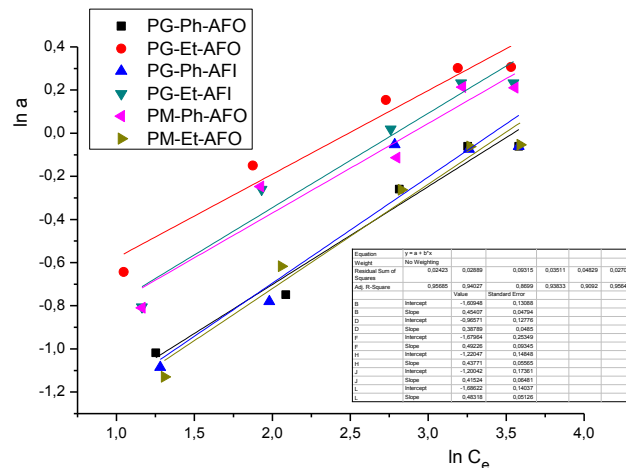


Figura 194. Izotermele de adsorbție Freundlich, în cazul adsorbției  $Ni^{2+}$  pe adsorbantii polimeri funcționaliți, la 298 K

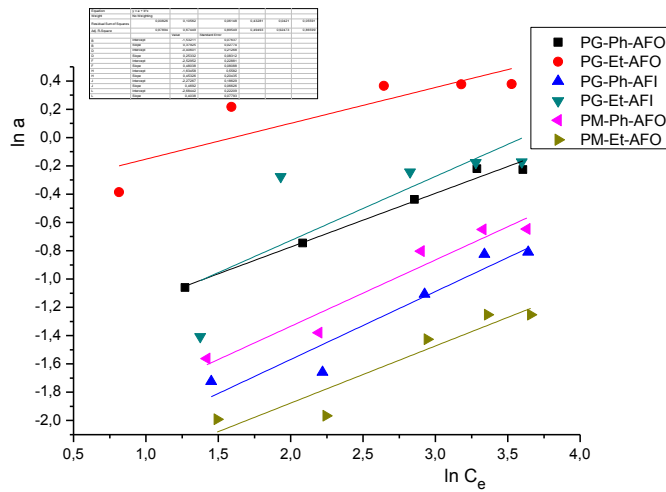


Figura 195. Izotermele de adsorbție Freundlich, în cazul adsorbției  $\text{Cu}^{2+}$  pe adsorbantii polimeri funcționalizați, la 298 K

Valorile parametrilor  $\alpha$  și respectiv  $1/n$  calculați pe baza izotermei Freundlich sunt prezentați în Tabelul 78.

Tabelul 78. Parametri Freundlich

Adsorbant polimer	Ion adsorbit	$\alpha$	$1/n$	$R^2$
PG-Ph-AFO	$\text{Ni}^{2+}$	0,200	0,454	0,9569
	$\text{Cu}^{2+}$	0,216	0,379	0,9789
PG-Et-AFO	$\text{Ni}^{2+}$	0,381	0,388	0,9403
	$\text{Cu}^{2+}$	0,666	0,253	0,6745
PG-Ph-AFI	$\text{Ni}^{2+}$	0,186	0,492	0,8699
	$\text{Cu}^{2+}$	0,080	0,480	0,8955
PG-Et-AFI	$\text{Ni}^{2+}$	0,295	0,438	0,9383
	$\text{Cu}^{2+}$	0,195	0,453	0,4949
PM-Ph-AFO	$\text{Ni}^{2+}$	0,301	0,415	0,9092
	$\text{Cu}^{2+}$	0,103	0,469	0,9247
PM-Et-AFO	$\text{Ni}^{2+}$	0,185	0,483	0,9564
	$\text{Cu}^{2+}$	0,068	0,404	0,8660

Din datele obținute rezultă concluzia că procesul de adsorbție a ionilor de  $\text{Ni}^{2+}$  și respectiv  $\text{Cu}^{2+}$  din soluții apoase pe adsorbantii polimeri studiați nu este descris cu acuratețe suficientă de izotermele de adsorbție Freundlich, fapt relevat de valorile coeficienților de determinare.

## 5.7. Studii cinetice asupra adsorbției ionilor $\text{Ni}^{2+}$ și $\text{Cu}^{2+}$ pe adsorbantii polimeri funcționalizați

### 5.7.1. Verificarea modelului cinetic al reacțiilor de pseudo-ordin 1

Parametrii cinetici pentru cinetica de pseudo-ordin 1 au fost determinați utilizând ecuația cinetică Lagergren [78, 215]:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (42)$$



Pentru verificarea modelului cinetic în cazul adsorbției  $Ni^{2+}$  și respectiv  $Cu^{2+}$  pe adsorbantii polimeri funcționalizați cu grupări pendante de tip amino-acid fosfonic și respectiv amino-acid fenilfosfinic au fost folosite datele experimentale prezentate în Tabelele 70-73

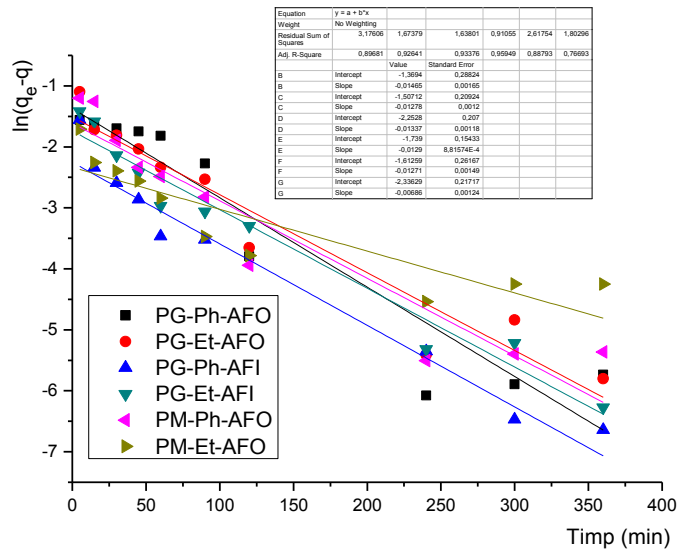


Figura 196. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la 298 K, în cazul adsorbției  $Ni^{2+}$  pe adsorbantii polimeri funcționalizați

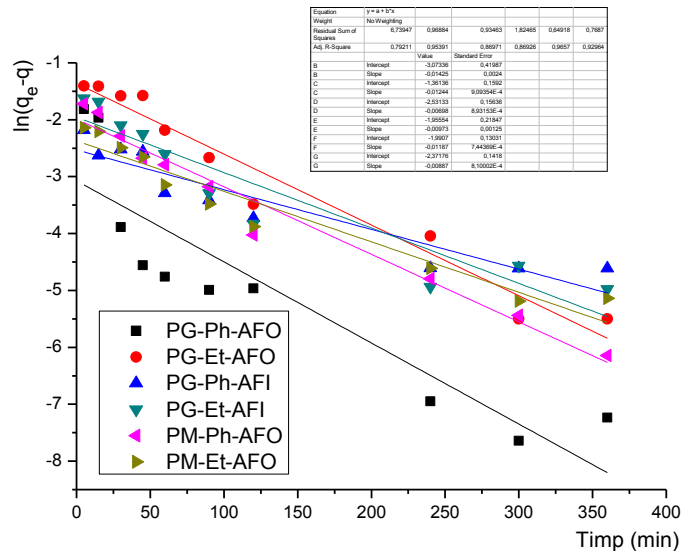


Figura 197. Reprezentarea grafică a ecuației cinetice Lagergren, la 298 K, în cazul adsorbției  $Cu^{2+}$  pe adsorbantii polimeri funcționalizați

Tabelul 79. Parametri cinetici calculați pentru modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 1, ecuația Lagergren

Adsorbant polimer	Ion adsorbit	$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
PG-Ph-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,0146	0,8968
	Cu <sup>2+</sup>	0,0142	0,7921
PG-Et-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,0128	0,9264
	Cu <sup>2+</sup>	0,0124	0,9539
PG-Ph-AFI	Ni <sup>2+</sup>	0,0134	0,9338
	Cu <sup>2+</sup>	0,0070	0,8697
PG-Et-AFI	Ni <sup>2+</sup>	0,0129	0,9595
	Cu <sup>2+</sup>	0,0097	0,8693
PM-Ph-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,0127	0,8879
	Cu <sup>2+</sup>	0,0119	0,9657
PM-Et-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,0069	0,7669
	Cu <sup>2+</sup>	0,0089	0,9296

Din datele prezentate în Tabelul 79 rezultă faptul că modelul cinetic al reacțiilor de pseudo-ordin 1 (ecuațiile cinetice Lagergren) nu descrie suficient de precis procesul de adsorbție, fapt reflectat de valorile coeficienților de determinare.

### 5.7.2. Verificarea modelului cinetic al reacțiilor de pseudo-ordin 2

Verificarea respectării modelului cinetic a fost efectuată utilizând ecuația Ho și McKay pentru cinetica de pseudo-ordin 2:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (43)$$

unde:  $t$  – timpul

$q$  – capacitatea de adsorbție la timpul  $t$

$q_e$  – capacitatea de adsorbție la stabilirea echilibrului

$k_2$  – constanta de viteză a procesului de adsorbție

Pentru verificare modelului cinetic în cazul adsorbției Ni<sup>2+</sup> și respectiv Cu<sup>2+</sup> pe adsorbantii polimeri funcționalizați cu grupări pendente de tip amino-acid fosfonic și respectiv amino-acid fenilfosfinic au fost folosite datele experimentale prezentate în Tabelele 70-73.

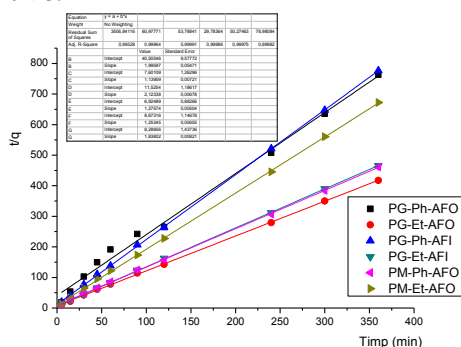


Figura 198. Ecuația cinetică Ho-McKay, la 298 K, la adsorbția Ni<sup>2+</sup> pe adsorbantii polimeri funcționalizați

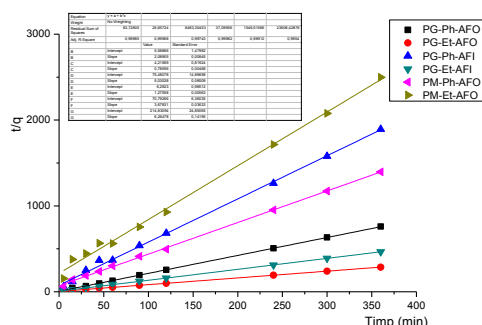


Figura 199. Ecuația cinetică Ho-McKay, la 298 K, la adsorbția Ni<sup>2+</sup> pe adsorbantii polimeri funcționalizați

Tabelul 80. Parametrii cinetici calculați pentru modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2, ecuația Ho - McKay

Adsorbant polimer	Ion adsorbit	$k_2$ $L \cdot h^{-1} \cdot mmol^{-1}$	$R^2$
PG-Ph-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,0984	0,9933
	Cu <sup>2+</sup>	0,7810	0,9999
PG-Et-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,1709	0,9996
	Cu <sup>2+</sup>	0,1464	0,9997
PG-Ph-AFI	Ni <sup>2+</sup>	0,3912	0,9999
	Cu <sup>2+</sup>	0,3352	0,9974
PG-Et-AFI	Ni <sup>2+</sup>	0,2350	0,9999
	Cu <sup>2+</sup>	0,2586	0,9998
PM-Ph-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,1811	0,9998
	Cu <sup>2+</sup>	0,1911	0,9991
PM-Et-AFO	Ni <sup>2+</sup>	0,4076	0,9998
	Cu <sup>2+</sup>	0,1827	0,9954

Datele obținute confirmă că procesul de adsorbție a ionilor de Ni<sup>2+</sup> și respectiv Cu<sup>2+</sup> din soluții apoase pe adsorbantii polimeri studiați poate fi descris cu acuratețe ca având loc conform modelului cinetic al reacțiilor de pseudo-ordin 2.

## 5.8. CONCLUZII

Din cercetările experimentale efectuate se pot trage o serie de concluzii referitoare la comportarea în calitate de adsorbantii a matricilor polimere funcționalizate prin inserția unor centre active de tipul grupărilor amino-acid fosfonic și respectiv amino-acid fenilfosfinic față ionii de Ni<sup>2+</sup> și respectiv Cu<sup>2+</sup> din soluții apoase.

Se constată că toți cei 6 adsorbantii polimeri funcționalizați testați prezintă capacitate bună de adsorbție față de ionii de Ni<sup>2+</sup> și respectiv Cu<sup>2+</sup> din soluții apoase, la temperatura camerei.

Capacitatea de adsorbție a matricilor polimere funcționalizate depinde atât de natura grupării funcționale introdusă prin reacții polimer analoge, cât și de natura ionului metalic adsorbit.

Eficiența adsorbantilor polimeri în cazul adsorbției ionilor de Ni<sup>2+</sup> crește în următoarea ordine:

$$\text{PG-Ph-AFI} < \text{PG-Ph-AFO} < \text{PM-Et-AFO} < \text{PM-Et-AFO} < \text{PM-Ph-AFO} < \text{PG-Et-AFO}$$

În cazul adsorbției ionilor de Cu<sup>2+</sup> eficiența adsorbantilor utilizați crește în următoarea ordine:

$$\text{PG-Et-AFO} < \text{PG-Ph-AFI} < \text{PM-Ph-AFO} < \text{PG-Ph-AFO} < \text{PG-Et-AFI} < \text{PG-Et-AFO}$$

Cu o singură excepție, în cazul adsorbantului PG-Et-AFO, capacitatea de adsorbție este mai mare față de ionul Ni<sup>2+</sup> în comparație cu ionul de Cu<sup>2+</sup>, în seria de adsorbantii polimeri testați.

Viteza procesului de adsorbție este mare la început, astfel că în primele 60 de minute, se atinge peste 65 % din capacitatea maximă de adsorbție față de ionii metalici bivalenți de Ni<sup>2+</sup> și Cu<sup>2+</sup>. Deoarece procesul de adsorbție decurge rapid, acești polimeri funcționalizați

oferă perspectiva utilizării cu succes în procese de îndepărtare a ionilor metalici bivalenți de  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  din soluții apoase. Adsorbantii solizi de tipul utilizat ar putea fi folosiți în procese de adsorbție în strat fix, pe coloană.

Rezultate remarcabile au fost obținute la utilizarea adsorbantului PG-Et-AFO. În cazul adsorbției  $\text{Ni}^{2+}$  pe adsorbantul PG-Et-AFO, capacitatea maximă de adsorbție a fost de 0,861 mg/g de adsorbant polimer, iar în cazul adsorbției  $\text{Cu}^{2+}$  capacitatea maximă de adsorbție a fost de 1,255 mg/g adsorbant polimer.

**Studiile preliminare efectuate au confirmat că prin tratare cu o soluție apoasă de HCl 5% se eliberează de pe adsorbantii polimeri peste 90% din ionii metalici adsorbiți. Aceasta permite regenerarea adsorbantilor polimeri și oferă perspectiva de reutilizare a acestora în cicluri repetate. Cercetări ulterioare în această direcție pot oferi informații utile.**

Prin analiza coeficienților de determinare în cazul reprezentării grafice a izotermelor Langmuir se constată faptul că procesul de adsorbție al ionilor metalici de  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  pe suporturi polimerice de tip stiren-divinilbenzen funcționalizate respectă cu acuratețe suficientă modelul Langmuir.

A fost calculată capacitatea maximă de adsorbție a polimerilor,  $\Gamma_{\max}$ , corespunzătoare saturării suprafeței în monostrat, constanta echilibrului de adsorbție-desorbție la temperatura de 298 K, utilizând izoterma de adsorbție Langmuir.

Au fost calculate valorile factorului de separare  $R_L$  și s-a constatat că în toate cazurile acestea au fost cuprinse între 0 și 1, ceea ce semnifică faptul că adsorbția este favorizată în sistemul adsorbant-adsorbat studiat.

Se observa scăderea valorilor factorului de separare  $R_L$  la creșterea concentrației inițiale a ionilor metalici, ceea ce conduce la concluzia că adsorbția este cu atât mai favorabilă cu cât concentrația inițială a ionilor în soluție este mai mare.

Utilizând modelul izotermei Freundlich au fost calculate valorile parametrilor  $\alpha$  și  $1/n$ . Parametrul  $\alpha$  reprezintă în fapt coeficientul de adsorbție.

Parametrul  $1/n$  reprezintă o măsură a intensității procesului de adsorbție sau a gradului de heterogenitate a suprafeței suportului adsorbant. Cu cât valoarea parametrului  $1/n$  este mai apropiată de zero, cu atât gradul de heterogenitate al suprafeței adsorbantului este mai mare. Valori subunitare ale parametrului  $1/n$  indică faptul că pe lângă adsorbția fizică, poate avea loc simultan și adsorbție chimică. În cazul adsorbției ionilor metalici de  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  pe adsorbantii solizi de tipul matricilor polimerice funcționalizate, valorile obținute prin studiile experimentale efectuate pentru parametrul  $1/n$  sugerează concluzia că adsorbția ionilor divalenți pe suporturile polimerice utilizate este o adsorbție de tip mixt, o adsorbție fizico-chimică. Valorile subunitare ale parametrului  $1/n$ , obținute prin studiile experimentale sunt în bună concordanță cu date existente în literatura de specialitate [213, 215]. Valori supraunitare pentru  $1/n$  sunt mai rar întâlnite și sugerează de obicei existența unor interacțiuni puternice între moleculele de adsorbat.

Valoarea supraunitară a parametrului  $n$  din ecuația izotermei Freundlich este un indicator pentru condiții favorabile adsorbției într-un sistem adsorbant/adsorbat dat.

Pe baza coeficienților de determinare  $R^2$ , se poate concluziona că procesul de adsorbție a ionilor metalici de  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  pe adsorbantii polimeri studiați este descris mai corect de izotermele Langmuir, ceea ce sugerează faptul că adsorbția ionilor metalici de  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  este o adsorbție preponderent de tip monostrat.

Au fost determinate valorile constantelor de viteză corespunzătoare modelelor cinetice de pseudo-ordin 1 și respectiv pseudo-ordin 2. Prin analiza coeficienților de determinare se constată faptul că procesul de adsorbție poate fi descris cu mai mare acuratețe de modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2, datele experimentale fiind mai bine corelate de ecuația cinetică Ho-McKay, coeficienții de determinare fiind în acest caz apropiați de unitate.

## 6. CONTRIBUȚII ORIGINALE. CONCLUZII GENERALE

Prin contribuții originale ale prezentei teze de doctorat au fost preparate **6 noi tipuri de materiale avansate** de tipul matricilor polimere pe bază de copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip acid-amino fosfonic și respectiv cu grupări olefinice și au fost testați ca adsorbânți pentru îndepărtarea fenolului și a derivaților alchilați ai acestuia din soluții apoase. Au mai fost testați în privința evaluării performanțelor ca materiale adsorbante pentru adsorbția fenolului și a derivaților acestuia, alți **4 adsorbânți polimeri funcționalizați** cu grupări de tip aminofosfonat, oferii spre testare de dr. Adriana Popa și colaboratorii [216].

S-a demonstrat că toți copolimerii studiați sunt eficienți pentru îndepărtarea derivaților fenolici din soluții apoase, eficiența fiind mai ridicată în cazul derivaților fenolici substituiți decât în cazul fenolului, posibil datorită prezenței grupărilor metilice, substituenți cu efect inductiv respingător de electroni care modifică polaritatea grupării OH fenolice, favorizând procesul de adsorbție și/sau datorită solubilității mai scăzute a derivaților substituiți cu grupări metil.

Se constată că suporturile polimere funcționalizate testate sunt mult mai eficiente în procesul de separare a derivaților fenolici comparativ cu copolimerul sursă stiren-divinilbenzen clorometilat supus reacțiilor ulterioare polimer-analoge de funcționalizare, ceea ce confirmă faptul că prin funcționalizare se pot obține materiale avansate, cu calități adsorbante superioare. Toți adsorbânții polimeri modificați prin funcționalizare cu grupări aminofosfonat prezintă capacități de adsorbție la echilibru de 3-4 ori mai mari decât copolimerul sursă stiren-6,7%divinilbenzen clorometilat

Viteza procesului de adsorbție este mare în primele 4 ore, timp în care se atinge peste 70% din capacitatea maximă de adsorbție față de fenol, 2,3-DMF și respectiv TMF. Deoarece procesul de adsorbție decurge rapid, acești polimeri funcționalizați pot fi folosiți în separarea fenolilor și derivaților substituiți ai acestora din soluții apoase. Adsorbânții solizi de tipul utilizat ar putea fi folosiți în procese de adsorbție în strat fix, pe coloană

Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul adsorbției TMF pe copolimerul funcționalizat P-p-AF-iPrAm, la temperatura de 293 K, capacitatea maximă de adsorbție fiind în acest caz de 0,326 mmol/g de copolimer.

A fost calculată capacitatea maximă de adsorbție a polimerilor,  $\Gamma_{\max}$ , corespunzătoare saturării suprafeței în strat monomolecular, constanta echilibrului de adsorbție-desorbție la 4 temperaturi diferite, utilizând izoterma de adsorbție Langmuir.

Se constată faptul că la creșterea temperaturii valoarea constantei de echilibru scade, ceea ce indică faptul că ridicarea temperaturii defavorizează procesul de adsorbție din punct de vedere termodinamic, procesul de echilibru de adsorbție a derivaților fenolici pe suporturi polimere fiind un proces exoterm.

Au fost calculate valorile factorului de separare  $R_L$  și s-a constatat că în toate cazurile acestea au fost cuprinse între 0 și 1, ceea ce semnifică faptul că adsorbția este favorizată în sistemul adsorbant-adsorbat studiat.

Pe baza parametrilor termodinamici de adsorbție, s-a confirmat că procesul de adsorbție este un proces exoterm, echilibrul de adsorbție fiind favorizat din punct de vedere termodinamic de scăderea temperaturii.

Valoarea calculată, pe baza studiilor experimentale, a entalpiei de adsorbție a procesului, este mai mică de 45 kJ.mol<sup>-1</sup> și este comparabilă cu valori din literatura de

specialitate [215] pentru adsorbția fenolilor pe adsorbânți polimeri neionici. Valorile obținute sugerează că procesul de adsorbție pe matricile polimere funcționalizate cu grupări de tip aminofosfonat este un proces complex, foarte probabil de tip mixt, care implică atât adsorbție fizică cât și adsorbție chimică.

Utilizând modelul izotermei Freundlich au fost calculate valorile parametrilor  $a$  și  $1/n$ . Valoarea supraunitară a parametrului  $n$  din ecuația izotermei Freundlich sunt indică condiții favorabile adsorbției în sistemul adsorbant/adsorbat dat.

Utilizând modelul izotermei Redlich-Peterson au fost determinate valorile constantelor  $\alpha$ ,  $\beta$  și  $K_{RP}$ . Prin analiza coeficienților de determinare s-a concluzionat că procesul de adsorbție a derivaților fenolici pe adsorbânți polimerici funcționalizați respectă cu cea mai mare precizie modelul Freundlich și Redlich-Peterson.

Au fost determinate valorile constantelor de viteză corespunzătoare modelelor cinetice de pseudo-ordin 1 și respectiv pseudo-ordin 2. Prin analiza coeficienților de determinare se constată faptul că procesul de adsorbție poate fi descris cu mai mare acuratețe de modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2, datele experimentale fiind mai bine corelate de ecuația cinetică Ho-McKay, coeficienții de corelare fiind în acest caz apropiați de unitate. Se constată creșterea constantelor de viteză odată cu creșterea temperaturii ceea ce confirmă concluzia teoretică generală că ridicarea temperaturii favorizează din punct de vedere cinetic procesul de adsorbție.

Au fost preparate și caracterizate **4 tipuri de noi adsorbânți de tip gel, stiren 1%-divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip acid aminofosfonic și respectiv acid aminofosfinic și 2 tipuri de noi adsorbânți macroporoși stiren-15%divinilbenzen funcționalizați cu grupări de tip acid aminofosfonic**. Aceștia au fost testați ca adsorbânți pentru îndepărtarea ionilor de metale bivalente Cu(II) și Ni(II) din soluții apoase. În cazul adsorbției ionilor metalici din soluții apoase, cu o singură excepție, în cazul adsorbantului PG-Et-AFO, capacitatea de adsorbție s-a dovedit mai mare față de ionul Ni<sup>2+</sup> în comparație cu ionul de Cu<sup>2+</sup>.

Rezultate remarcabile au fost obținute la utilizarea adsorbantului PG-Et-AFO. În cazul adsorbției Ni<sup>2+</sup> pe adsorbantul PG-Et-AFO, capacitatea maximă de adsorbție a fost de 0,861 mg/g de adsorbant polimer, iar în cazul adsorbției Cu<sup>2+</sup> capacitatea maximă de adsorbție a fost de 1,255 mg/g adsorbant polimer.

**Studiile preliminare efectuate au confirmat că prin tratare cu o soluție apoasă de HCl 5% se eliberează de pe adsorbânții polimeri peste 90% din ionii metalici adsorbiți. Aceasta permite regenerarea adsorbânților polimeri și oferă perspectiva de reutilizare a acestora în cicluri repetate. Cercetări ulterioare în această direcție pot oferi informații de mare utilitate.**

Adsorbția ionilor metalici din soluții apoase a fost studiată cu ajutorul izotermelor Langmuir și Freundlich. În cazul adsorbției ionilor metalici de Ni<sup>2+</sup> și Cu<sup>2+</sup> pe adsorbânții polimeri studiați, procesul este descris mai corect de izotermele Langmuir, ceea ce sugerează faptul că adsorbția ionilor metalici de de Ni<sup>2+</sup> și Cu<sup>2+</sup> este o adsorbție preponderent de tip monostrat.

Pentru studiile cinetice ale adsorbției ionilor metalici pe adsorbânții studiați s-au folosit modelele cinetice de pseudo-ordin 1 și respectiv pseudo-ordin 2. Prin analiza coeficienților de determinare se concluzionează că procesul de adsorbție al ionilor metalici, poate fi descris cu mai mare acuratețe de modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2.

Cercetările originale efectuate în prezenta teză de doctorat au fost valorificate prin publicare în reviste de specialitate sau comunicare la manifestări științifice internaționale sau naționale, un număr total de 19 contribuții:

- 5 lucrări publicate în reviste de specialitate cu factor de impact Web of Science (h-index=2), citate de 8 ori până în prezent;
- 2 lucrări publicate în reviste de specialitate indexate BDI;
- 8 lucrări comunicate la manifestări științifice internaționale
- 4 lucrări comunicate și publicate sub formă de rezumat la manifestări științifice internaționale sau naționale



## LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

### Lucrări publicate în reviste cu factor de impact Web of Science (h-index = 2)

1. Ciopec M., Davidescu C.M., Negrea A., Lupa L., Popa A., Muntean C., **Ardelean R.**, G. Iliă, Synthesis, characterization, and adsorption behavior of aminophosphonic grafted on poly(styrene-co-divinylbenzene) for divalent metal ions in aqueous solutions, *Polym. Eng. and Sci.*, **2013**, 53(5), 1117-1124, (IF=1.243, 1 citare)
2. Davidescu C.M., Ciopec M., Negrea A., Popa A., Lupa L., Dragan E.-S., **Ardelean R.**, Iliă G., Iliescu S., Synthesis, characterization, and Ni(II) ion sorption properties of poly(styrene-co-divinylbenzene) funcționalized with aminophosphonic acid groups, *Polym. Bull.*, **2013**, 70(1), 277-291, (IF: 1.332)
3. Davidescu, C.M, **Ardelean, R.**, Popa, A., Iliă, Gh., Iliescu, S., Negrea, A., Motoc, M., Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions using Poly(styrene-co-divinylbenzene) Funcționalized with Aminophosphonic Acid, *Rev. Chim.*, **2014**, 65(4), 444-46
4. **Ardelean R.**, Davidescu, C.M. Popa, A., Iliă, G. Adsorption Characteristics of Some Polymeric Materials with Olefin Groups used for Removal of Phenol and p-nitrophenol from Aqueous Solutions, *Rev. Chim.*, **2012**, **63(1)**, 102-105, (4 citări)
5. **Ardelean R.**, Davidescu, C.M. Popa, A., Iliă, G., Removal of phenol, 2,3-dimethylphenol, 2,6-dimethylphenol and 2,4,6-trimethylphenol from aqueous solutions by polymeric adsorbents with olefin groups, *Rev. Chim.*, **2012**, **63(10)**, 1065-1068 (3 citări)

### Lucrări apărute în reviste din țară fără factor de impact

1. **Ardelean R.**, Davidescu C.M., Popa A. Adsorption of p-Nitrophenol from Water on Polymeric Adsorbents *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*, **2010**, 55(69), 2, 132-135
2. Davidescu C.M., Popa A., **Ardelean R.**, Negrea P., Bandur G., Iliă G., Rusu G., Behaviour of Polymeric Resins Bearing Various Phosphorus Containing Ligands towards Metal Ions from Aqueous Solutions *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*, **2010**, 55(69), 1, 32-36

### Lucrări comunicate la manifestări științifice internaționale

1. **Ardelean R.**, Popa A., Davidescu C.M., Dragan E.S., "Styrene-divinylbenzene copolymer grafted with aminophosphonate groups: synthesis and adsorption behavior for phenolic compounds", *Proceedings of the 15<sup>th</sup> IUPAC Conference Polymers and Organic Chemistry, POC2014*, June 10-13, Timisoara, Romania, **2014**
2. **R. Ardelean**, A. Popa, C.M. Davidescu, E.S. Dragan, The adsorption behavior of phenol on styrene-divinylbenzene copolymer funcționalized with aminophosphonate groups, *Proceedings of the Symposium New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, 5-6 June 2014, Timisoara, Romania, p. 79-82, **2014** (ISSN: 2065-0760)
3. Davidescu, C. M., Popa, A., **Ardelean, R.**, Iliă, G., Iliescu, S., Adsorptive removal of phenolic compounds from aqueous solutions by styrene-divinylbenzene copolymer grafted with alkylaminophosphonate groups", *International Conference "ECOIMPULS 2012* -

- Environmental Research and Technology*", Regional Business Center Timisoara, Romania, 25-26 October, 2012, 54
4. Davidescu C.M., **Ardelean R.**, Popa A., Ilia G., Iliescu S. Poly(styrene-co-divinylbenzene) funcționalized with isopropylaminophosphonic acid used for removal of phenol compounds from aqueous solutions, *13<sup>th</sup> Edition of Timisoara's Academic Days, Chemistry*, Timisoara, Romania, June 13-14, 2013, p. 44
  5. Popa, A., Davidescu, C.M., **Ardelean, R.**, Iliescu, S., Ilia, G., Adsorption behavior of aminophosphonate grafted on poly(styrene-co-divinylbenzene) for phenol from aqueous solution *International symposium on analytical and environmental problems, with special emphasis on heavy metal ions as contaminants*, Szeged, Hungary, 24 September 2012, p. 199
  6. **R. Ardelean**, A. Popa, C.M. Davidescu, E.S. Dragan, The adsorption behavior of phenol on styrene-divinylbenzene copolymer funcționalized with aminophosphonate groups, *Proceedings of the Symposium: New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, 5-6 June 2014, Timisoara, Romania, p. 79-82, 2014 (ISSN: 2065-0760)
  7. Davidescu C.M., Popa A., **Ardelean R.**, Negrea P., Bandur G., Ilia G., Rusu G., Behaviour of polymeric resins bearing various phosphorus containing ligands towards metal ions from aqueous solutions, *IX Colloque Franco-Roumain sur les Polymeres, Synthese et proprietes des polymeres; polymeres et l'environnement*, Alba Iulia, Roumanie, 27-29 August, 2009, p 51
  8. Davidescu C.M., Popa A., Negrea P., Bandur G., Ilia G., **Ardelean R.**, *Metal Elements in Environment, Medicine and Biology*, Tome VIII, Publishing House „Eurobit” Timisoara, 2008, pag. 127-132,

### Lucrări comunicate și publicate sub formă de rezumat la manifestări științifice internaționale sau naționale

1. Davidescu C.M., Popa A., Negrea P., Bandur G., Ilia G., **Ardelean R.**, Phosphonate Ligands Grafted on Styrene-Divinylbenzene Copolymers Used In Metal Ions Separation From Water, *Metal Elements in Environment, Medicine and Biology*, Tome VIII, Publishing House „Eurobit” Timisoara, pag. 127-132, 2008
2. Davidescu C.-M., **Ardelean R.**, Popa A., Ilia G., Iliescu S. Adsorption of p-nitrophenol on aminophosphonate grafted on styrene divinylbenzene copolymer *Proceedings of the Symposium: New trends and strategies in the chemistry of advanced materials*, 4-5 November 2010 Timișoara, Romania, Ed. Mirton, Timisoara, pag. 84-86, 2010 (I.S.S.N. 2065-0760).
3. **Ardelean R.**, Davidescu C.M., Popa A. Resins grafted with olefin groups for the removal of phenol and p-nitrophenol from water *2<sup>nd</sup> International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, Timisoara, 27-29 mai 2010, P511
4. **Ardelean R.**, Davidescu C.M., Popa A. Adsorption of p-nitrophenol from water on polymeric adsorbents, *2<sup>nd</sup> International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, Timisoara, 27-29 mai 2010, P512

**BIBLIOGRAFIE**

1. Basha, K.M, Rajendran, A. & Thagavalu, V. *Asian J. Exp. Biol. Sci.*, 1(2), **2010**, 219-234,
2. Ahmaruzzaman, M. , *Adv.In Colloid Interf. Sci.*, 143, **2008** ,48-67.
3. Entezari, M. H., Petrier, C., & Devidal, P. , *Ultrason. Sonochem.*, 10 (2), **2003**,1 03-108.
4. Mahamuni, N. N., & Pandit, A. B., *Ultrason. Sonochem.*, 13 (2), **2005**,165-174.
5. Maleki, A., Zazoli, M. A., & Eslami, A. *Al-Haitham. J. Sci. Tech.*, 1(1), **2005**, 73-78.
6. Sarkar, M., & Acharya, K.P. *Waste Management*, **2006**, 26, 559-570.
7. Olujimi, O. O., Fatoki, O. S., Odendaal, J. P. & Okonkwo, J. O. *Water SA*, **2010**, 36 (5),
8. Mahvi, A .H. *Int.J.Env, Sci. Tech.*, **2008** , 5(2), 275-285.
9. Bhatnargar, A. and Minocha, A.K. *Indian J. Chem. Tech.*, **2006** , 13, 203-217.
10. I. Kiran, T. Akar, and S. Tunalı, *Process Blochem.*, 40, **2005**, 3550
11. Simionescu C., *Tratat de chimia compușilor macromoleculari*, vol. 1-2, 1985)
12. T. Fan, Y. Liu, B. Feng, G. Zeng, C. Yang, M. Zhou, H. Zhou, Z. Tan, and X. Wang, *J. Hazard. Mater.*, 160(2-3), **2008**, 655
13. H. Leinonen, J. Lehto, and A. Makela, *React. Polym.*, 23, **1994**, 221
14. A.W. Trochimczuk, *React. Fund. Polym.*, **2000**, 44, 9
15. Davidescu CM: Teza de doctorat: „Aplicatii ale polimerilor in cataliza. Heterogenizarea catalizatorilor omogeni prin grefarea pe matrici polimere”, *Universitatea Tehnica Timisoara*, **1992**
16. P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 6, **1996**, 511
17. K. Zhang, H. Chen, X. Chen, Z. Chen, Z. Cui, B. Yang, *Marcomol. Mater. Eng.*, **2003**, 228, 380
18. U. Diaz, A. A.Cantin, A. Corma, *Chem. Mater.* 19,, **2007**, 3686
19. Y. Li, J. Chen, A. Niu, F. Xue, Y. Cao, Q. Xu, *Coll.Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2009**, 107
20. L.T. Scott, J.Rebek si L.Osyanko; *J. Amer.Chem.Soc.*, **1997**, 99, 625
21. F. Popescu; Teza de doctorat, Institutul de Chimie Macromoleculara "P.Poni", Iasi, **1970**
22. D. Whitehurst; *Preprints of the 5<sup>th</sup>, Canadian Symposium on Catalysis*, **1977**, 26-27, Calgary, Alberta
23. Z. Chen, S. Li, F. Xue, G. Sun, J. Chen, Q.Xu, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* , **2010**, 45
24. P. H. Mutin, G. Guerrero, A.Vioux, *C. R. Chimie* 6, **2003**, 1153
25. Patent USA 4.098.727
26. M. Kazuyuki, *Microporous and Mesoporous Materials* 73, **2004**, 47
27. N. A. De Munck, M. W. Verburggen, J. E. De Leur si J. J. F. Scholten; *J.Mol.Catal.*, **1981**, 10.331
28. P. H. Mutiu, G. Guerrero, A. Vioux, *J. Mater. Chem.*15, **2005**, 3761
29. G. Guerrero, P. H. Mutiu, A. Vioux, *J. Mater. Chem.*11, **2001**, 3161
30. M. Mehring, V. Lafond, P. H. Mutiu, A. Vioux, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26, **2003**, 99
31. W. B. Gurnule and D. B. Patle, *Polymer Bulletin*, vol. 66, (6), **2011**, 803–820,
32. A. Corami, S. Mignardi, and V. Ferrini, *Journal of Colloid and Interface Science*, 317 (2), **2008**, 402–408
33. A. Gaikwad, *Fibers and Polymers*, 12(1), **2011**, 21–28
34. O. Abderrahim, M. A. Didi, B. Moreau, and D. Villemin, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24, (6), **2006**, 943–955

35. S. Rao, M. Mohapatra, S. Anand, and P. Venkateswarlu, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2,(7), 2010, 81–103
36. D. Villemain, B. Moreau, M. Kaid, and M. A. Didi, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 185, (8), 2010, 1583–1586
37. Y.Chauvin, D. Commereuc si F.Dawans; *Prog.Polym.Sci.*, 1977, 5.95.
38. H .M. Relles si R .W .Schluenz *J.Amer.Chem.Soc.*, 1974, 96, 6469.
39. H. M .Jum. De Croon, J. W. E Coenen *J.Mol.Catal.*, 1981, 11.301.
40. C .Strukul, K. Bonivento si C. Strukul *J.Mol.Catal*, 1875/76, 1.309.
41. D. Meziane, J. Hardouin, A. Elias, E. Guénin, and M. Lecouvey, *Heteroatom Chemistry*, 20(6), 2009, 369–377
42. A. N. Pustam and S. D. Alexandratos, *Reactive and Funcțional Polymers*, 70 (8), 2010, 545–554
43. A. Guyot, C .Graillat si M. Brotholin *J.Mol.Catal* , 1977/78, 3.39.
44. M. Brotolin, C. Graillat si A.Guyot *J.Mol.Catal.*, 1981, 10.377
45. J. Lieto, Teza de doctorat, *Universite de Droit, d'Economie et des Sciences et Tehniques St.-Jerome, Aix-Marseille*,1980.
46. Patent Belgia 721.686.
47. Patent Franta 1.583.037
48. Patent RFG 1.800.380.
49. U.Nagel; Disertation, *Ludwig Maximilian-Universitat, Munchen*, 1978.
50. A. R.Sanger si L. R. Shalling *J.Moll.Catal*, 1977/78, 3.101.
51. M. C. Zenobi, C. V. Luengo, M. J. Avena, E. H. Rueda, *Spectrochimica Acta*, 70(2), 2008, 270–276
52. M. F. Elkady, M. M. Mahmoud, and H. M. Abd-El-Rahman, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(3), 2011, 1118–1129
53. V. Arámbula-Villazana, M. Solache-Ríos, and M. T. Olguín, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 55,2006, 229–236
54. R. Cortés-Martínez, V. Martínez-Miranda, M. Solache-Ríos, and I. García-Sosa, *Separation Science and Technology*, 39, (11), 2004, 2711–2730
55. Izanloo and H. Nasser, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2, (1), 2005, 33–42
56. Q. Hu, Y. Meng, T. Sun et al., *Journal of Hazardous Materials*, 185, (2,3), 2011, 677–681
57. H. K. Boparai, M. Joseph, and D. M. O'Carroll, *Journal of Hazardous Materials*, 186, (1), 2011, 458–465
58. S. Suganthi and K. Srinivasan, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 17, (5), 2010, 382–388
59. D. C. K. Ko, J. F. Porter, and G. McKay, *Water Research*, 35(16), 2001, 3876–3886
60. W. Guan, J. Pan, H. Ou et al., *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 2011, 215–222
61. Y. Egozy, *Clays and Clay Minerals*, 28, (4), 1980, 311–318
62. A. R. Sanger si R. R. Schalling *J.Mol.Catal.*, 1977/78, 3.101
63. H.Menzel; Dissertation, *Ludwig Maximilian-Universitat, Munchen*, 1977
64. R. Rabinowitz si R.Marcus; *J.Org.Chem.*, 1989, 26
65. J. R. Rebrick si H.E. Ramsted; *J.Org.Chem.*, 1998, 23, 935
66. A. E. Senear, WValiant si J. Wirth *J.Org.Chem.*, 1986, 13, 303
67. S. Yang, J. Li, D. Shao, J. Hu, and X. Wang, *J. Hazard. Mater.*, 166(1), 2009, 109
68. A. Guyot, M. Bartholin, *Prog.Polym.Sci.*, 1982, 8, 227

69. I. Ghodbane, L. Nouri, O. Hamdaoui, and M. Chiha, *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), **2008**, 148–158
70. P. Senthil Kumar, K. Ramakrishnan, S. Dinesh Kirupha, and S. Sivanesan, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27(2), **2010**, 347–355
71. S. Mustafa, M. Waseem, A. Naeem, K. H. Shah, T. Ahmad, and S. Y. Hussain, *Chemical Engineering Journal*, 157(1), **2010**, 18–24
72. V. M. Fthenakis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8(4), **2004**, 303–334
73. A. J. Naaktgeboren, R. M. J. Nolte si W. Drenth *J.Mol.Catal.*, **1981**, 11, 343.
74. T. Uematsu, T. Kawakami, F. Saitho, M. Miura si H. Hashimoto *J.Mol.Catal.*, **1981**, 11, 343.
75. H. Lata, V.K. Garg, and R.K. Gupta, *J. Hazard. Mater.*, 157(2-3), **2008**, 503.
76. R. Qu, C. Sun, C. Ji, C. Wang, Z. Zhao, and D. Yu, *Polym. Eng. Sci.*, 45, **2005**, 1515
77. D. Borah, S. Satokawa, S. Kato, and T. Kojima, *J. Hazard. Mater.*, 162(2-3), **2009**, 1269
78. C. Păcurariu; Micro și Nanomateriale, Suprafețe și interfețe la nanomateriale, Ed. Politehnica, Timișoara, **2011**
79. Y.T. Yang, X.Z. Wei, J.M Wan, and Z.F. Meng, *Water Air Soil Poll.*, 219, **2011**, 103
80. S. Lazarevic, I. Jankovic-Castvan, Z. Radovanovic, B. Potkonjak, D. Janackovic, and R. Petrovic, *J. Serb. Chem. Soc.*, 76(1), **2011**, 10
81. Coughlin R. W., Ezra F. S. *Environ. Sci. Technol.*, **1968**, 2: 291-298.
82. Radovic L. R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27; Radovic, L.R., Ed.; Marcel Dekker: New York, **2001**, 227-405.
83. Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo, M. *Carbon*, **2002**, 40: 2685-2691.
84. Moreno-Castilla C. *Carbon*, **2004**. 42: 83–94.
85. Derylo-Marczewska A., Swiatkowski A., Biniak S., Walczyk M. , *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, 327: 1–8.
86. Fierro V., Torne´-Ferna´ndez V., Montane D., Celzard A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 111: 276–284.
87. Yang W., Wu D., Fu R. A: *Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, 312: 118–124.
88. Franz M., Arafat H.A., Pinto N.G. *Carbon*, **2000**, 38: 1807 – 1819
89. Pan B., Pan Bi, Zhang W., Zhang Q., Zhang Q., Zheng S. , *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 157 (2-3): 293-299.
90. Mattson J.S., Mark H.B. Jr., Malbin M.D., Weber W.J. Jr., Crittenden J.C. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, 31: 116–130.
91. Jung M.W., Ahn K.H., Lee Y., Kim K.P., Rhee J.S., Park J.T., Paeng K.J. *Microchem. J.* **2001**, 70: 123–131.
92. Haydara S., Ferro-Garciab M.A., Rivera-Utrillab J., Jolya J.P. *Carbon*, **2003**, 41: 387–395.
93. Vidic, R. D., Tessmer, C. H. & Uranowski, L. J. *Carbon* **1997**, 35(9): 1349-1359.
94. Grant, T. M., King, J *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29(2): 264-271.
95. Nakhla G., Abuzaid N., Farooq S. *Water Environ. Res.*, **1994**, 66(6): 842-850.
96. Tessmer, C. H., Vidic, R. D., Uranowski, L. J. *J. Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31(7): 1872-1878.
97. Cooney D. O., Xi Z.. *J AICHE*, **1994**, 40 (2): 361-364.
98. Vidic, R. D., Tessmer, C. H. & Uranowski, L. J. *Carbon*, **1997**, 35(9): 1349-1359.
99. Terzyk A.P. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 275: 9–29.
100. Zhang X., Li A.M., Jiang Z.M., Zhang Q.X. *J. Hazard. Mater. B.*, **2006**, 137: 1115–1122.
101. Canizares P, Carmona M, Baraza O, Delgado A, Rodrigo MA., *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 131: 243-248.

102. Vasiljevic T., Spasojevic J., Bacic M., Onjia A., Lausevic M. *Sep. Sci. Technol.*, **2006**, 41: 1061–1075.
103. Al-Degs Y.S., El-Barghouthi M.I., El-Sheikh A.H., Walker G.M. *Dyes Pigments*, **2008**, 77: 16–23.
104. Rodriguez-Reinoso F., A Linares-Solano. *Marcel Dekker, Inc., New York*, **1989**
105. Suhas P.J.M., M.M.L. R. Carrot. *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98: 2301–2312.
106. Bansal R.C., Donnet JB, Stoeckli F. (1988). *Active carbon. New York: Marcel Decker*.
107. Boehm HP., *Carbon*, **1994**, 32: 759–764.
108. Yang R.T., *John Wiley & Sons Inc., New York*, **2003**
109. Shen W., Li Z., Liu Y., *Recent Patents on Chemical Engineering*, **2008**, 1: 27-40
110. Kim H., Choi W. *Appl. Catal. B: Environ*, **2007**, 69: 127-132.
111. Leuch L.M., Badosz T.J., *Carbon*, **2007**, 45: 568–578.
112. Huang C-C., Li H-S., Chen C-H. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 159 (2-3):523-7.
113. Stoeckli F., Hugi-Cleary D. *Russ. Chem.*, **2001**, B 50: 2060–2063.
114. Wang J.P., Chen Y.Z., Feng H.M., Zhang S.J., Yu H.Q. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 313: 80–85.
115. Wang J.P., Feng H.M., Yu H.Q. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 144: 200–207.
116. Diaz-Flores P.E., Leyva-Ramos R., Guerrero-Coronado R.M., Mendoza-Barron J. *nd. Eng. Chem. Res*, **2006**, 45: 330–336.
117. Tang D., Zheng Z., Lin K., Luan J., Zhang J. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 143: 49–56.
118. Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M. *Chemosphere*, **2005**, 58: 1049 - 1070.
119. Liu C., Z. Tang, Y. Chen, S. Su, W. Jiang. *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101: 1097–1101.
120. Pelekani C., Snoeyink V.L. *Carbon*, **2000**, 38: 1423–1436.
121. Gokturk S., Kaluc S. *J. Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 1: 111-123.
122. Attia A. A, Girgis B. S, Khedr S. A. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2003**, 78:611–619.
123. Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilia J., López-Ramón M.V., Carrasco-Marin F. *Carbon*, **1995**, 33: 845-851.
124. Deryło-Marczewska A., Goworek J., Swiastkowski A., Buczek B. *Carbon*, **2004**, 42: 301–306.
125. Kumar A., Kumar S., Kumar S., Gupta D. V. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 147: 155–166.
126. Garcia-Araya J.F., Beltra F.J., Lvarez P. A, Masa F.J. *Adsorption*, **2003**, 9: 107–115.
127. Contescu, A., Vass, M., Contescu, C., Putyera, K., and Schwarz, J.A. *Carbon*, **1998**, 36: 247–258.
128. Radovic, L.R. *Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials, Marcel Dekker, New York*, **1999**, 529–565.
129. Laszlo K., Tomb´acz E., Nov´ak C., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**, 306: 95–101.
130. Hameed B.H., Rahman, A.A. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 160: 576–581
131. Li J.M., Meng X.G., Hu C.W., Du J. *Bioresource Technology*, **2009**, 100 (3): 1168-1173.
132. Shawabkeh R. A., Abu-Nameh E. S. M., *Colloid Journal*, 69(3):, **2007**, p.355–359
133. Ozkaya B., *Journal of Hazardous Materials*, B129, **2006**, : p.158-163
134. Lin S., Juang R., *Journal of Environmental Management*, 90, **2009**: p.1336–1349
135. Banat F.A., Al-Bashir B., Al- Asheh, Hayajneh O.. *Environ. Pollut.*, **2000**, 107: 391-398.



136. Singh K. P., Malik A., Sinha S., Ojha P. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 150: 626–641.
137. Beker U., Ganbold B., Dertli H., Duranog D., Gulbayir I. *Energy Conversion and Management* **2010**, 51: 235–240.
138. Amin N. K. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 165: 52–62.
139. Song Liu Q., Zheng T., Wang P., Jiang J., Li n., *Chemical Engineering Journal*, **157**, **2010**, 348–356
140. A. Bello<sup>1</sup>; M. A. Oladipo<sup>2\*</sup>; A. A. Giwa<sup>3</sup>; D. O. Adeoye I., *International Journal of Basic and Applied Science*, Vol. 02, No. 01, **July 2013**, pp. 79-90
141. D. Borah, S. Satokawa, S. Kato, and T. Kojima, *J. Hazard. Mater.*, 162(2-3), **2009**, 1269
142. Pan B., Pan Bi, Zhang W., Zhang Q., Zhang Q., Zheng S. *Journal of Hazardous Materials* **157**, **2008**, (2-3): 293-299.
143. Catena G.C., Bright F.V. *Analytical chemistry* **61** (8), **1989**, : 905-909.
144. Halhouli K. A., Darwish N. A., Al-Jahmany Y. Y., *Separation Science and Technology*, **1997**, 32 (18): 3027-3036.
145. Halhouli K.A., Darwish N.A., Al-Dhoon N.M. *Sep. Sci. Technol.*, **1995**, 30 : 3313- 3324
146. O. Aksakal, H. Uzun, and Y. Kaya, *Environ. Eng. Manag. J.*, 7(4), **2008**, 359
147. N. Akhtar, J. Iqbal, and M. Iqbal, *J. Hazard. Mater.*, 108(1-2), **2004**, 85
148. R. Qu, C. Sun, J. Chen, H. Chen, C. Wang, C. Ji, and L. Xu, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, **2007**, 721
149. Kamble S. P., Mangrulkar P.A., Bansiwai A. K., Rayalu S. S. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 138: 73–83.
150. Arafat H. A., Franz M., Pinto N. G *Langmuir*, **1999**, 15: 5997-6003.
151. Lu Q., Sorial G. A. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 167: 89–96.
152. Li Q., Snoeyink V. L., Mariñas B. J., Campos C. *Water Res.*, **2003**, 37: 773–784.
153. Busca Guido, Berardinelli Silvia, Resini Carlo, Arrighi Laura *Journal of Hazardous Materials*, **2008** 160 , , 265–288
154. Din A. T. M., Hameed B.H., Ahmad A. L., *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 161 1522–1529
155. H. Leinonen, J. Lehto, and A. Makela, *React. Polym.*, **23**, **1994**, 221
156. Liding, V. Snoeyink, B. Marinas, Zhongrenyue, *J. Economy Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42: 1227–1231.
157. Chern J, Chien Y. *Water Research*, **2003**, 37: 2347–2356.
158. Lu Q., Sorial G. A. *Carbon*, **2004**, 42: 3133–3142.
159. Allen S.J., Koumanova B. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **2005**, 40 (3): 175-192.
160. Stoeckli, F., Lopez-Ramon, M. V. & Moreno-Castilla, C., *Langmuir*, **2001**, 17, 3301-3306.
161. Qadeer, R. & Rehan, A. *Turk. J. Chem*, **2002**, 26, 357-361.
162. Alvarez, P. M., Garcia-Araya, J. F., Beltran, F. J., Masa, F. J., & Medina, F. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**, 283, 503-512.
163. Vasu, A. E. (2008). *E-Journal of chemistry*, 5(2), 224-232.
164. Cardenas S. A., Velazquez T. G., Revilla G. O., Cortez M., Perera B. G., *Journal of the Mexican chemical society*, **2005**, 49(3): 287-291
165. Lin S., Juang R., Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, *Journal of Environmental Management*, **2009**, 90: pp.1336–1349
166. S.D. Alexandratos and M.-J. Hong, *Separ. Sci. Technol.*, 37(11), **2002**, 2587

167. Roostaei N., Tezel F. H., Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption, *Journal of Environmental Management*, **2004** ,70: 157–164
168. Dursun Gulbeyi, Ciceka Handan, Dursun Arzu Y, *Journal of Hazardous Materials*, **B125** , **2005** , : 175–182
169. Huang J., Zhou Y., Huang K., Liu S., Luo Q., Xu M., *Journal of Colloid and Interface Science*, **316** **2007** , 10–18
170. Mohanty, K., Das, D. & Biswas, M. N. *Sep. Purif. Tech.*, **2008** , **58**, 311-319
171. Moraitopoulos, I., Ioannou, Z. & Simitzis, J. *World Acad. Sci. Eng. Tech.*, **2009** , **58**, 218-222.
172. Dabhade, M. A., Saidutta, M. B. & Murthy, D. V. R. *Int. J. Environ. Res.*, **2009** , **3**(4), 557-568.
173. Kiran, V. R. & Chandrajit, B.. *Res. J. Chem. Sci.*, **2011** , **1**(4), 30-39.
174. Ekpete, O. A., Spiff, A. I., Horsfall Jnr, M. & Adowei, P. *Innova. Sci. Eng.*, **2012** , **2**, 72-78.
175. Juang, R. S., Lin, S. H., & Tsao, K. H. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2002** , **254**, 234-241.
176. Nadavala, S. K., Swayampakula, K., Boddu, V.M. & Abburi, K. *J. Hazard. Mater.*, **2009** , **162**, 482-489.
177. Potgieter, J. H., Bada, S. O., & Potgieter-Vermaak, S. S. *Water SA*, **2009** , **35**(1), 1-20
178. Alinnor, I.J. and Nwachukwu, M.A. *J. Env. Chem. & Eco.*, **2011** , **3**(2). 32-36.
179. Alzaydien, A. S., & Manasreh, W. *Int. J. Phys. Sci.*, **2009** , **4**(4), 172-181.
180. Varank, G., Demir, A., Yetilmezsoy, K., Top, S., Sekman, E., & Bilgili, M. S.. *Indian J. of Chem. Tech.*, **2012** , **19**, 7-25.
181. Delval, F., Crini, G., & Verbrel, J. *Biores. Tech.*, **2006** , **97**, 2173-2181.
182. Uddin, M. T., Islam, M. S., & Abedon, M. Z. *ARNP J. Eng. & Appl. Sci.*, **2007** , **2**(2), 11-17.
183. Srihari, V. and Das, A. *Appl. Eco & Env. Res.*, **2009** , **7**(1), 13-23.
184. Bello-Huitile, V., Atenco-Fernandez, P. and Reyes-Mazzico, R. *Revista mexicana de Ingenieria Quimica*, **2010** , **9**(3), 313-322.
185. Tagreed, L. A. *Eng. & Tech. J.*, **2010** , **28**(19)
186. Lawal, A. O., Lori, J. A., & Toker, D. T. *Res. J. Env. & Earth Sci.*, **2011** , **3**(4), 429-432.
187. Hamad, B. K., Noor, A. M., & Rahim, A. A. *J. of Phys. Sci.*, **2011** , **22**(1), 39-55.
188. Mohammed, E. F., Andriantsiferana, C., Wilhelm, A. M. & Delmas, H. *Env.Tech.*, **2011** , **32**(12), 1325-1336.
189. Ekpete, O. A., Horsfall Jnr, M. & Spiff, A. I. *Austr. J. of Basic & Appl.Sci.*, **2011** , **5**(11), 1149-1155.
190. Li, A., Zhang, Q., Zhang, G., Chen, J., Fei, Z. & Liu, F. *Chemosphere*, **2002** , **47**, 981-989.
191. Pan, B. C., Xiong, Y., Su, Q., Li, A. M., Chen, J. L. & Zhang, Q. X. *Chemosphere*, **2003** , **51**, 953-962.
192. Li, A., Wu, H., Zhang, Q., Zhang, G., Long, C., Fei, Z., Liu, F. & Chen, J. *Chinese J. Poly. Sci.*, **2004** , **22**(3), 259-267.
193. Abay, I., Denizli, A., Biskin, E., & Salih, B. *Chemosphere*, **2005** , **61**, 1263-1272.
194. Carmona, M., De lucas, A., Valverde, J. L., Velasco, B. & Rodrigues, J. F. *Chem. Eng. Jour.*, **2006** , **117**, 155-160.
195. Alemzadeh, I., Nejati, S., & Vossoughi, M. *Eng. Let.*, **2009** , **17**(4)
196. Chen, S., Xu, Z. P., Zhang, Q., Maxhu, G. Q., Hao, Z. P., & Liu, S. *Sep. Purif. Tech.*, **2009** , **67**, 194-200.
197. Faghiehian, H. & Pourbasirat, N. *Int. J. Env. Prot.*, **2012** , **2**(4), 1-7.
198. Soni, A., Tiwari, A. & Bajpal, A. K. *Afr. J. Pure & Appl. Chem.*, **2012** , **6**(12), 161-173.



199. Yeddou Mezenner, A. Bensmaili, *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 147 87 - 96.
200. Oualid Hamdaoui, Emmanuel Naffrechoux, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 147 381–394
201. O. A. Ekpete, M. Horsfall Jnr and T. Tarawou, *J. Nepal Chem. Soc.*, vol. 27, **2011**
202. S. M. Yakout and E. Elsherif, *Carbon – Sci. Tech.*, **2010**, 1 144 – 153
203. M. Arami, N. Y. Limaee, N. M. Mahmoodia, *Chem. Eng. J.*, **2008**, 139 2 – 10.
204. A. Bhatnagar, A. K. Jain, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**, 281 49 – 55.
205. K. G. Bhattacharya, A. Sharma, *Dyes and Pigments*, **2003**, 57 211 – 222.
206. S. S. Dubey, R. K. Gupta, *Sep. Purif. Technol.*, **2005**, 41 21 - 28.
207. B. H. Hameed, A. A. Ahmad, N. Aziz, *Chemical Engineering Journal*, **2007**, 133 195 - 203.
208. Jing He, Song Hong, Liang Zhang, Fuxing Gan, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol 19 – No 11a. **2010**
209. Sh. Shahmohammadi-Kalalagh, H. Babazadeh, A. H. Nazemi, M. Manshour, *Env. Sci.*, **2011**, Vol. 9 nr.2 243-255
210. M.S. El-Geundi, M.M. Nassar, T.E. Farrag, *Alexandria Engineering Journal*, Vol 51, **2012**, 11–18
211. Bulent Armagan, Fatih Toprak, *J. Environ. Stud.* Vol. 22, **2013**, 1007-1011
212. Langmuir I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, 40, 1361
213. Freundlich, H.M.F. *J. Phys. Chem.*, **1959**, 57, 385
214. Redlich O., Peterson D. L. *J. Phys. Chem.*, **1956**, 1024
215. K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 156 2–10
216. Popa A, Parvulescu V., Plesu N., Iliescu S., Davidescu C.M., *Materiale Plastice*, 45 (4), **2008**, 310-313
217. Popa A., Ilia G., Pascariu A., Iliescu S., Plesu N., *Chinese Journal of Polymer Science*, **2005**, 23(6), p.1
218. **ARDELEAN, R.**, Davidescu, C.M. Popa, A., Ilia, G. *Rev. Chim.*, **2012**, **63(1)**, 102-10
219. **ARDELEAN, R.**, Davidescu, C.M. Popa, A., Ilia, G., *Rev. Chim.*, **2012**, **63(10)**, 1065-1068
220. Davidescu C.M., **ARDELEAN R.**, Adriana Popa, Gheorghe Ilia, Smaranda Iliescu, Adina Negrea, Marilena Motoc, *Rev Chim (Bucharest)*, **2014**. 65(4), 444-446,
221. Davidescu C.M., **ARDELEAN R.**, Popa A., Ilia G., Iliescu S., *13<sup>th</sup> Edition of Timisoara's Academic Days, Chemistry, Timisoara, Romania, June 13-14, 2013*, p. 44
222. Popa A: Teza de doctorat: „Sinteze moderne în chimia organică cu ajutorul compușilor fosforului” *Universitatea „Politehnica” Timisoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului*, **1998**
223. Adriana Popa, Corneliu M. Davidescu, Radu Trif, Gheorghe Ilia, Smaranda Iliescu, Gheorghe Dehelean, *Reactive and Funcțional Polymer*, **2003**, 55(2), 151-158
224. Adriana Popa, Gheorghe Ilia, Smaranda Iliescu, C.M. Davidescu, Aurelia Pascariu, Alina Bora *Revista de Chimie-Bucharest.*, **2003**, 54(10), 834-836
225. Adriana Popa, Gheorghe Ilia, Smaranda Iliescu, C.M. Davidescu, Lavinia Macarie, Nicoleta Pleșu *Revista de Chimie-Bucharest.*, **2004**, 55 (6), 456-459
226. Bacaloglu R., Csunderlik C., Cotarcă L. și Glatt H.H., „Structura și proprietățile compușilor organici”, *Ed. Tehnică, București*, vol I, **1985**.
227. Balaban A.T., Banciu M., Pogany I., „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică”, *Ed. Științifică și Enciclopedică, București*, **1983**.
228. S.Y. Kang, J.U. Lee, S.H. Moon, and K.W. Kim, *Chemosphere*, 56, **2004**, 141

229. Popa A., Ilia Gh., Davidescu C.M., Iliescu S., Macarie L., Maranescu B., *Materiale Plastice*, 43(1), 2006, p. 62
230. Zhang W., Du Q., Pan B., Lv L., Hong C., Jiang Z.G., Kong D., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, 346, , p.34
231. Davidescu C.M., Ciopec M., Negrea A., Popa A., Lupa L., Dragan E.-S., **ARDELEAN R.**, Ilia G., Iliescu S., *Polym. Bull.*, , 2013 ,70(1), p.277-291
232. Ciopec M., Davidescu C.M.; Negrea A., Lupa L., Popa A., Muntean C., **R. ARDELEAN**, G. Ilia, *Polym. Eng. and Sci.*, 2013 , 53(5), p.1117-1124,
233. Adriana Popa, Gheorghe Ilia, Smaranda Iliescu, C.M. Davidescu, Aurelia Pascariu, Alina Bora" *Revista de Chimie-Bucharest.*, 2003, 54(10),834-836
234. Davidescu C.M., Popa A., Negrea P., Bandur G., Ilia G., **ARDELEAN R.**, *Metal Elements in Environment, Medicine and Biology*, Tome VIII, Publishing House „Eurobit” Timisoara, 2008 , pag. 127-132,
235. Davidescu C.M., Popa A., **ARDELEAN R.**, Negrea P., Bandur G., Ilia G., Rusu G. , IX *Colloque Franco-Roumain sur les Polymeres, Synthese et proprietes des polymeres; polymeres et l'environnement, Alba Iulia, Roumanie*, 27-29 august, 2009, p 51
236. Davidescu C.M., Popa A., **ARDELEAN R.**, Negrea P., Bandur G., Ilia G., Rusu G. *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*, 2010 ,55(69), 1, 32-36,
237. Narayana Reddy M.V, Siva Kumar B, Balakrishna A, Reddy C. S, Nayak S. K, Reddy C. D *Arkivoc*, X, 2007 ,: 246-254
238. Maheswari M. A, Subramanian M. S *AXAD- Reactive and Funcțonal Polymers*, 2005 ,62: 105-114
239. Yang S, Li J, Shao D, Hu J, Wang X *Journal of Hazardous Materials*, 2009 , 166: 109–116
240. **R. ARDELEAN**, A. Popa, C.M., Davidescu, E.S. Dragan, *Proceedings of the 15<sup>th</sup> IUPAC Conference: Polymers and Organic Chemistry*, Timisoara, June 10-13, 2014
241. **R. ARDELEAN**, A. Popa, C. M. Davidescu, E. S. Dragan, *Proceedings of the Symposium New trends and strategies in the chimistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection*, Timisoara, Romania, 2014, 79-82,
242. **ARDELEAN R.**, Davidescu C.M., Popa A. *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara)* 55(69), 2, 2010, 132-135
243. Davidescu, C. M., Popa, A., **ARDELEAN R.**, Ilia, G., Iliescu, S., *International Conference "Ecoimpuls 2012"- Environmental Research and Technology*, Regional Business Center Timisoara, Romania, 25-26 October, 2012, 54
244. Popa, A., Davidescu, C.M., **ARDELEAN R.**, Iliescu, S., Ilia, G., *International symposium on analytical and environmental problems, with special emphasis on heavy metal ions as contaminants*, Szeged, Hungary, 2012, 199
245. Davidescu C.M., **ARDELEAN R.**, Popa A., Ilia G., Iliescu S., *13 th Edition of Timisoara's Academic Days, Chemistry*, Timisoara, Romania, June 13-14, 2013, 44
246. Davidescu C.-M., **ARDELEAN R.**, Popa A., Ilia G., Iliescu S. *Proceedings of the Symposium New trends and strategies in the chemistry of advanced materials*, 4-5 November 2010 Timișoara, Romania, Ed. Mirton, Timisoara, 2010, 84-86
247. **ARDELEAN R.**, Davidescu C.M., Popa A., *2<sup>nd</sup> International conference on chemistry and chemical engineering*, Timisoara, 27-29 mai 2010, P 511
248. **ARDELEAN R.**, Davidescu C.M., Popa A. , *2<sup>nd</sup> International conference on chemistry and chemical engineering*, Timisoara, 27-29 mai 2010, P512

249. Davidescu, C.M, **ARDELEAN, R.**, Popa, A., Ilia, Gh., Iliescu, S., Negrea, A., Motoc, M., *Rev. Chim.*, **2014**, 65(4), 444-46