



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00659

(22) Data de depozit: 15/09/2017

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. 3/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ
"ILIE MURGULESCU",
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• CULIȚĂ DANIELA CRISTINA,
ȘOSEAUA PANTELIMON, NR.256, BL.53,
SC.A, AP.42, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;

• SIMONESCU CLAUDIA MARIA,
STR. PICTOR ȘTEFAN DIMITRESCU
NR.15, BL.13, SC.2, AP.34, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MARINESCU GABRIELA,
STR. GEORGE BOGDAN TUDOR, NR.2,
BL. 20B, SC.1, AP.15, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PĂTESCU RODICA ELENA,
SAT MANICESTI, NR.102,
COMUNA BĂICULEȘTI, AG, RO;
• ȚARDEI CRISTU,
STR.PROF.DR.ȘTEFAN S.NICOLAU NR.11,
BL.G 1, AP.15, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• DELEANU CARMEN, BD.2 GRĂNICERI,
BL.25, SC.A, AP.13, FĂLTICENI, SV, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI ADSORBANT PE BAZĂ
DE SILICE MEZOPOROASĂ FUNCȚIONALIZATĂ
PENTRU ADSORBȚIA IONILOR Pb^{2+} DIN SOLUȚII APOASE**

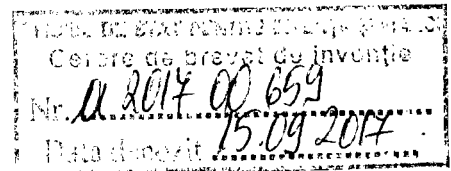
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui adsorbant pe bază de silice mezoporoasă funcționalizată, pentru adsorbția ionilor de Pb^{2+} din ape reziduale. Procedeu conform invenției constă în metoda sol-gel de autoasamblare indusă prin evaporare (EISA) a silicei mezoporoase cu grupări amino care condensază cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehida, rezultând un

material adsorbant cu suprafață specifică de 485 mp/g, un volum total de pori de 1,52 cmc/g, o distribuție a dimensiunii porilor de 2...23 nm, având o capacitate maximă de adsorbție a ionilor de Pb^{2+} de 142,86 mg/g.

Revendicări: 2
Figuri: 5





DESCRIEREA INVENȚIEI

PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI ADSORBANT PE BAZĂ DE SILICE MEZOPOROASĂ FUNCȚIONALIZATĂ PENTRU ADSORBȚIA IONILOR Pb^{2+} DIN SOLUȚII APOASE

Autori: Daniela Cristina Culiță, Claudia Maria Simonescu, Gabriela Marinescu, Rodica-Elena Pătescu, Christu Țârdei, Carmen Deleanu

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui material adsorbant pe bază de silice mezoporoasă funcționalizată cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă, cu capacitate ridicată de adsorbție a ionilor Pb^{2+} din soluții apoase.

Poluarea cu ioni ai metalelor grele (Pb, As, Cd, Hg, Cu, etc.) reprezintă una dintre cele mai stringente probleme de poluare a mediului cu care se confruntă omenirea. Ca și în cazul altor poluanți, când se depășesc limitele maxime admise, ionii metalelor grele afectează grav organismele vii datorită toxicității și capacității lor de a se bioacumula în diverse țesuturi. Din categoria metalelor grele, plumbul este unul dintre cele mai utilizate în activități industriale precum rafinarea țițeiului, fabricarea bateriilor, industria extractivă, placarea metalelor, etc. Limita maximă de Pb^{2+} în apa potabilă, admisă de Organizația Mondială a Sănătății și de Uniunea Europeană este de 10 $\mu\text{g/L}$. Din acest motiv îndepărtarea Pb^{2+} din apele reziduale, utilizând diverse materiale și tehnologii, a devenit în ultimii ani un subiect deosebit de important și intens investigat datorită impactului asupra sănătății populației și asupra mediului.

Metodele cele mai utilizate de eliminare a ionilor metalelor grele sunt: precipitarea chimică, flotația, schimbul ionic, coagularea-flocularea, adsorbția, filtrarea prin membrane, osmoza directă și inversă [1,2]. Dintre acestea, adsorbția este considerată una dintre cele mai eficiente, economice, facile și selective metode de eliminare a contaminanților din ape. Materialele adsorbante cele mai performante sunt cele care îndeplinesc cumulativ mai multe condiții: suprafață specifică mare, porozitate bine definită cu dimensiuni ale porilor care să permită accesul facil al contaminanților la centrul de adsorbție și o cinetică rapidă, proprietăți ale suprafeței care să determine o capacitate ridicată de adsorbție, posibilitate de regenerare și reutilizare în mai multe cicluri de adsorbție – desorbție. Până în prezent au fost studiate numeroase materiale adsorbante, dintre care cele mai importante sunt: cărbunele activ, silicea

mezoporoasă, zeoliții, oxizii metalici, mineralele argiloase, rocile fosfatice, apatitele, biopolimerii (ex. chitosan). Fiecare dintre aceste materiale prezintă atât avantaje cât și dezavantaje, care în funcție de raportul lor, determină utilizarea practică a acestora. Silicea mezoporoasă se remarcă datorită proprietăților texturale deosebite pe care le are: suprafață specifică și volum mare de pori, distribuție dimensională a porilor îngustă și controlabilă. Volumul mare de pori și distribuția dimensională a acestora permit o mai ușoară accesibilitate a ionilor metalici/moleculilor organice la suprafața internă a silicei mezoporoase, ceea ce conduce la procese de adsorbție mult mai rapide în comparație cu alte materiale adsorbante. Deoarece controlul precis al structurii și proprietăților (în special al porozității) materialelor mezoporoase este un factor determinant în aplicațiile acestora, strategiile de sinteză trebuie adaptate în așa fel încât să conducă la obținerea proprietăților dorite.

Metodele tradiționale cele mai cunoscute de sinteză a materialelor pe bază de silice mezoporoasă sunt cele hidrotermale și respectiv sol-gel, utilizând agenți de direcționare a structurii de tipul surfactanților anionici, cationici sau neutri, și o sursă de silice, în diverse condiții de pH, temperatură, presiune și diferiți solvenți. Sinteza hidrotermală constă, în principiu, în adăugarea sursei de silice la o soluție acidă sau bazică de surfactant, de concentrație cunoscută, pentru a se obține un gel apos care mai apoi este supus unui tratament termic la o anumită temperatură și pentru un anumit interval de timp, în autoclavă, pentru a cristaliza. Materialul obținut este apoi spălat, uscat și prelucrat prin calcinare sau extracție pentru a îndepărta surfactantul utilizat și a obține silicea mezoporoasă. Metoda prezintă o serie de dezavantaje, dintre care cele mai importante sunt consumul mare de energie și de timp. Deasemenea, prezența mediului apos determină hidroliza rapidă a organosilanilor utilizați în scopul funcționalizării suprafeței, deci un grad mai redus de condensare între aceștia și matricea de silice, și în consecință o cantitate redusă de grupări funcționale pe suprafață. Pe de altă parte, metoda sol-gel este o metodă relativ simplă în cadrul căreia precursorii de silice sunt dispersați într-un solvent, de obicei alcool, la temperaturi scăzute (<100 °C). Într-o primă etapă se formează particule coloidale independente, care de cele mai multe ori sunt foarte bine dispersate în solvent, obținându-se o suspensie coloidală numită sol. În timp, particulele coloidale se agregă pentru a forma o rețea tridimensională deschisă, numită gel. Cele două reacții importante în procesul sol-gel, hidroliza și condensarea, conduc la formarea punților de tip M-OH-M sau M-O-M [3].

De cele mai multe ori eficiența adsorbanților pe bază de silice mezoporoasă depinde de existența unor situsuri specifice care să faciliteze procesul de adsorbție. Din acest motiv, multe studii recente s-au focalizat pe imobilizarea diferitelor grupări funcționale pe pereții

interiori ai mezoporilor de silice. Există 3 căi principale prin care se poate atinge acest obiectiv: 1) utilizarea unui silan funcționalizat în procesul de sinteză al silicei mezoporoase; 2) co-condensarea unui organosilan împreună cu precursorul de silice; 3) grefarea ulterioară a silicei mezoporoase [4]. Dintre acestea, co-condensarea prezintă cele mai multe avantaje, cum ar fi: imobilizarea unui număr mare de grupări funcționale și distribuția uniformă a acestora pe suprafața silicei.

În acest context, procedeul conform invenției elimină dezavantajele metodelor hidrotermale de obținere a silicei mezoporoase funcționalizate, prin aceea că utilizează o strategie simplă de sinteză, și anume autoasamblarea indusă prin evaporare (EISA), o metodă sol-gel cu consum energetic și costuri reduse, și conduce la obținerea unei structuri mezoporoase bine definite și ordonate, cu o densitate mare de grupări amino pe suprafața internă a porilor, care printr-o reacție de condensare simplă cu un agent chelator (2-hidroxi-3-metoxibenzaldehida) conduce la obținerea unui material adsorbant cu suprafață specifică și volum mare de pori și, respectiv, cu o distribuție dimensională a porilor ce permite adsorbția facilă și rapidă a ionilor metalici Pb^{2+} din soluții apoase. Capacitatea de adsorbție a materialului obținut față de ionii Pb^{2+} din soluții apoase este superioară majorității materialelor pe bază de silice mezoporoasă cu structură ordonată raportate în literatura de specialitate (Tabelul 1).

Procedeul conform invenției constă în utilizarea unei soluții alcoolice ce conține unul sau doi surfactanți, cu o concentrație inițială foarte scăzută, împreună cu un silan și un organosilan, din care se dezvoltă gradual o mezofază cristalină, la temperatura camerei, pe măsură ce solventul se evaporă. Co-condensarea lentă a matricii anorganice cu faza cristalină lichidă conduce la formarea unei mezostructuri bine definite de silice ce conține o densitate mare de grupări amino, care printr-un proces facil de condensare ulterioară cu un agent chelator, determină obținerea unui material adsorbant foarte eficient pentru îndepărtarea ionilor Pb^{2+} din soluții apoase. Procedeul este foarte eficient și flexibil și permite sinteza rațională și controlată a unor mezostructuri de silice prin ajustarea judicioasă a parametrilor care influențează procesul.

Tabelul 1. Capacitatea de adsorbție a ionilor Pb^{2+} a unor materiale pe bază de silice mezoporoasă

Material adsorbant	Capacitatea de adsorbție maximă (mg/g)	Referința bibliografică
silice mezoporoasă (AMS)	4,57	[5]
SBA-15 funcționalizată cu grupari amino (particule cu formă lamelară)	12,85	[6]
silice mezoporoasă sub formă de sfere goale încărcate cu polimeri amprentați molecular (H-MIPs)	40,80	[7]
compozite hibride de tip silice modificată cu alginat de calciu-gumă xantan	18,9	[8]
SBA-15 funcționalizată cu grupări tiol (particule cu structură de fibre)	25,9	[6]
silice funcționalizată cu tetrasulfură	46,3	[9]
MCM-41 obținută în câmp de microunde	58,5	[10]
silice mezoporoasă – particule sferice (SMSM)	59,3	[11]
MCM-41 funcționalizată cu grupări mercapto	66,04	[12]
KIT-6 funcționalizată cu -COOH	75	[13]
silice mezoporoasă funcționalizată cu N-(2-aminoetil)-3-aminopropil metildimetoxisilan (NH_2 -HMS)	119,04	[14]
SBA-15 modificată cu tetrakis(4-hidroxifenil) porfirina (THPP-SBA-15)	134	[15]
HMS funcționalizată cu grupări amino	89	[16]
silice mezoporoasă funcționalizată cu grupări amino obținută prin metoda EISA	85,34	[17]

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția o reprezintă obținerea unui material adsorbant pe bază de silice mezoporoasă funcționalizată cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă cu suprafață specifică mare, porozitate bine definită, distribuție dimensională a porilor îngustă și controlabilă și volum mare de pori, cu capacitate mare de adsorbție a ionilor Pb^{2+} din soluții apoase și cinetică rapidă.

Procedul de obținere a adsorbantului pe bază de silice mezoporoasă funcționalizată cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă, conform invenției, cuprinde următoarele etape:

- *Etapa 1* – Obținerea silicei mezoporoase cu conținut de grupări amino, cu structură poroasă ordonată și volum mare de pori. Sinteza silicei mezoporoase cu conținut de grupări amino se realizează printr-o metodă sol-gel de autoasamblare indusă prin evaporare, în prezența a doi agenți de direcționare a structurii, bromura de cetiltrimetilamoniu (CTAB) și hidroxidul de tetraetilamoniu (TEAOH). Într-o primă fază are loc solubilizarea bromurii de cetiltrimetilamoniu în alcool etilic absolut, la temperatura camerei, prin agitare puternică pe un agitator magnetic, timp de 2 ore. Concomitent are loc prehidroliza lentă a aminopropiltriethoxisilanului (APTES) în mediu de etanol absolut (EtOH) acidifiat cu HCl 2M, timp de 1.5 ore, urmată de adăugarea celui de al doilea surfactant (TEAOH) și agitarea amestecului în continuare pentru încă 30 minute. Următoarea fază constă în adăugarea, sub agitare puternică, a soluției alcoolice de CTAB peste amestecul de APTES prehidrolizat și TEAOH, urmată de adăugarea în picătură a tetraetoxisilanului (TEOS), cu formarea unei soluții opalescente. După aproximativ 20-30 minute de agitare puternică, soluția opalescentă gelificază. După o oră de agitare continuă, gelul rezultat se lasă să se evapore la temperatura camerei timp de 48 ore. Hidroliza totală a surselor de silice se realizează prin adăugarea de apă distilată la gelul uscat și menținerea suspensiei rezultate la temperatura camerei, în condiții statice, timp de 48 ore. Procesul este urmat de separarea fazei solide de silice prin centrifugare la 4000 rpm, timp de 10 minute, și spălarea acesteia cu apă distilată de 3 până la 5 ori. În faza următoare, pentru îndepărtarea surfactanților din porii silicei, aceasta se refluxează 6 ore în metanol acidifiat cu HCl 2M, și ulterior încă 6 ore într-o soluție etanolică de azotat de amoniu de concentrație 2 g/L. După separarea prin centrifugare, urmată de un ciclu de spălare cu etanol, faza solidă de silice mezoporoasă cu conținut de grupări amino (notată $m\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$) se usucă în etuvă la 70 °C, timp de 6 ore.

- *Etapa 2* – Funcționalizarea silicei mezoporoase $m\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehida. Procedul constă în condensarea grupărilor amino existente în structura silicei mezoporoase cu grupările aldehydice ale moleculelor de 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă, cu formarea unor legături de tip imină cu proprietăți chelatoare față de ioni ai metalelor tranziționale. Într-o primă fază are loc solubilizarea 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidei în metanol absolut, prin agitare puternică (~500 rpm) pe un agitator magnetic, timp de 5 minute. Următoarea fază constă în adăugarea silicei mezoporoase $m\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ la soluția de 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă și refluxarea amestecului obținut la 80 °C, timp de 8 ore. După finalizarea reacției, faza solidă galbenă de silice funcționalizată cu

2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă este separată din amestecul de reacție prin centrifugare și spălată de trei ori cu metanol absolut, apoi uscată în etuvă la 75 °C, timp de 6 ore.

EXEMPLU PRACTIC DE REALIZARE A INVENȚIEI

În experimente s-au utilizat materii prime de puritate înaltă (TEOS, APTES, CTAB, soluție apoasă TEAOH 20%, EtOH absolut >99.5%, HCl 2M, apă bidistilată), de proveniență Merck și respectiv Carl Roth, Germania.

Materialul obținut a fost caracterizat din punct de vedere structural, textural și morfologic, prin spectroscopie FTIR (Jasco FTIR 4100, Japan), adsorbție – desorbție de azot (analizor de suprafață specifică și porozitate ASAP 2020, Micromeritics) și prin microscopie electronică de baleiaj SEM (microscop electronic de înaltă rezoluție FEI Quanta 3D FEG). Determinarea concentrației ionilor Pb^{2+} în soluțiile apoase utilizate pentru efectuarea experimentelor de adsorbție s-a realizat cu ajutorul unui spectrometru de absorbție atomică ContrAA® 300 (Analytik Jena AG, Germania).

Într-un vas de reacție tip pahar Berzelius se solubilizează 2,19 g CTAB în 40 g EtOH absolut, prin agitare puternică (~750 rpm), pe un agitator magnetic, la temperatura camerei, timp de 2 ore, până la obținerea unei soluții limpezi. Concomitent, într-un alt pahar Berzelius, se prehidrolizează lent 1,76 g APTES în 20 g EtOH absolut acidifiat cu 0.4 g HCl 2M, timp de 1,5 ore, la temperatura camerei, apoi se adaugă 3,6 g TEAOH sub agitare continuă (~500 rpm) și se menține amestecul în aceleași condiții pentru încă 30 minute. Ulterior soluția alcoolică de CTAB se adaugă, sub agitare puternică, peste amestecul de APTES prehidrolizat și TEAOH. La amestecul rezultat se adaugă în picătură și sub agitare continuă 6,64 g TEOS, obținându-se o soluție opalescentă care gelifiază după aproximativ 20-30 minute de agitare. După o oră de agitare puternică, gelul rezultat se transferă într-un cristalizor din sticlă, cu diametrul de 140 mm, și se lasă să se evapore la temperatura camerei timp de 48 ore. Hidroliza totală a surselor de silice se realizează prin adăugarea a 20 ml apă distilată la gelul uscat și menținerea suspensiei rezultate la temperatura camerei, în condiții statice, timp de 48 de ore. Procesul este urmat de separarea fazei solide de silice prin centrifugare la 4000 rpm, timp de 10 minute, și spălarea acesteia cu apă distilată de 3 ori. În etapa următoare, pentru îndepărtarea surfactanților din porii silicei, aceasta se refluxează timp de 6 ore în 100 ml metanol acidifiat cu câteva picături de HCl 2M, și ulterior, după separarea din soluția metanolică, se refluxează încă 6 ore în 100 ml soluție etanolică de azotat de amoniu de

concentrație 2 g/L. După separarea prin centrifugare a fazei solide de silice mezoporoasă, aceasta este supusă unui ciclu de spălare cu EtOH absolut și apoi uscării în etuvă la 70 °C, timp de 6 ore. După uscare se obține o cantitate de 3,95 g silice mezoporoasă cu conținut de grupări amino.

Funcționalizarea silicei mezoporoase cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehida

Într-un balon din sticlă termorezistentă tip Duran, se introduc 0,6 g 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă care se solubilizează în 40 ml metanol absolut, prin agitare puternică pe un agitator magnetic (~500 rpm), timp de 5 minute, la temperatura camerei. Peste soluția rezultată se adaugă 0,6 g silice mezoporoasă cu conținut de grupări amino. Amestecul de reacție astfel rezultat se refluxează la 80 °C, timp de 8 ore. După finalizarea reacției, faza solidă galbenă de silice funcționalizată cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă este separată din amestecul de reacție prin centrifugare și spălată de trei ori cu câte 40 ml metanol absolut. După tratamentul termic de uscare în etuvă la 75 °C, timp de 6 ore, se obține o pulbere fină, omogenă (Fig. 1), de silice mezoporoasă funcționalizată cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă (m-SiO₂-NH-VAN) cu următoarele caracteristici: suprafață specifică BET determinată din izoterma de adsorbție (Fig. 2) de 485 m²/g, volum total de pori de 1,52 cm³/g, distribuția dimensională a porilor determinată din izoterma de desorbție prin metoda BJH (Barrett Joyner Halenda) cuprinsă între 2 și 23 nm (Fig. 3), cu o valoare medie de 10,6 nm. Spectrul de vibrație FTIR (Fig. 4) a confirmat grefarea 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidei pe suprafața silicei prin prezența benzii caracteristice vibrației legăturii azometinice rezultată prin condensare, la 1624 cm⁻¹.

Evaluarea capacității de adsorbție a ionilor Pb²⁺ pe silicea mezoporoasă funcționalizată cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă

Experimentele de adsorbție s-au realizat în regim discontinuu, utilizând soluții apoase sintetice de Pb(NO₃)₂ de diverse concentrații. Toate testele de echilibru s-au efectuat prin agitarea a 0,025 g adsorbant m-SiO₂-NH-VAN cu 25 ml soluție apoasă de Pb²⁺ de concentrație cunoscută, la temperatura camerei, timp de 24 ore, pe un shaker orbital GFL 3015 la 150 rpm. După atingerea echilibrului, soluțiile au fost filtrate, iar concentrația reziduală de plumb în filtrat s-a determinat prin spectrometrie de adsorbție atomică. Pe baza rezultatelor obținute s-a determinat că modelul care descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor Pb²⁺ pe suprafața adsorbantului este modelul izotermei Langmuir. Capacitatea maximă de adsorbție determinată utilizând acest model este de 142,86 mg/g.

Pentru a stabili cinetica procesului de adsorbție, s-a studiat efectul timpului de contact asupra adsorbției ionilor Pb^{2+} pe silicea mezoporoasă funcționalizată cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă, în intervalul de timp 0 - 360 minute, la $pH = 6$, utilizând soluții cu diverse concentrații de $Pb(II)$ (Fig. 5). Rezultatele experimentale obținute au demonstrat ca procesul de adsorbție a ionilor Pb^{2+} pe silicea mezoporoasă funcționalizată cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă poate fi descris folosind modelul cinetic de pseudo-ordinul II conform căruia adsorbția decurge prin intermediul unor interacțiuni chimice între grupările funcționale de pe suprafața adsorbantului și ionii Pb^{2+} din soluția apoasă. Procesul este foarte rapid, în primele 60 de minute fiind adsorbită 93% din cantitatea totală de ioni Pb^{2+} reținută de acest material adsorbant.

Bibliografie

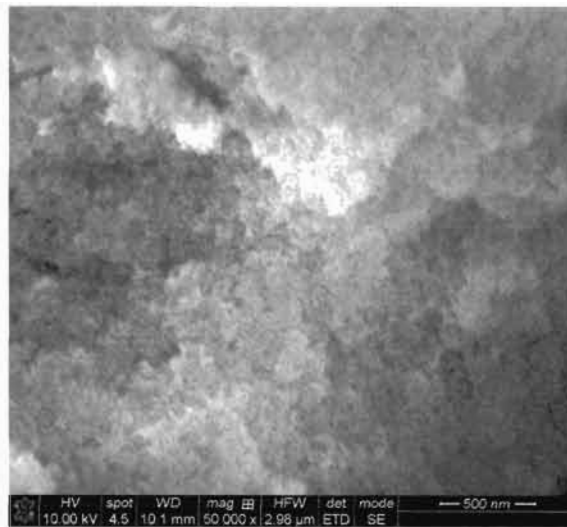
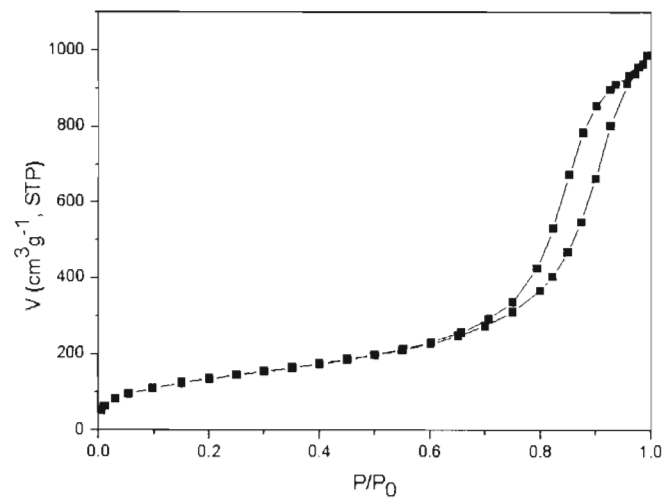
- [1] S. Chowdhury, M.A. Jafar Mazumder, O. Al-Attas, T. Husain, Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries, *Science of The Total Environment* 2016, 569–570, 476-488.
- [2] C. Femina Carolin, P. Senthil Kumar, A. Saravanan, G. Janet Joshiba, Mu. Naushad, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017, 5(3), 2782-2799.
- [3] L. Mahoney, R.T. Koodali, Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method for Preparation of Mesoporous TiO_2 for Energy and Environmental Applications, *Materials* 2014, 7, 2697-2746.
- [4] E. Da'na, Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review, *Microporous and Mesoporous Materials* 2017, 247, 145-157.
- [5] Lalchhingpuii, D. Tiwari, Lalhmunsiam, S.M. Lee, Chitosan templated synthesis of mesoporous silica and its application in the treatment of aqueous solutions contaminated with cadmium(II) and lead(II), *Chemical Engineering Journal* 2017, 328, 434-444.
- [6] J.Y. Lee, C.H. Chen, S. Cheng, H.Y. Li, Adsorption of $Pb(II)$ and $Cu(II)$ metal ions on functionalized large pore mesoporous silica, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13, 65–76.
- [7] Z. Zhang, X. Zhang, D. Niu, Y. Li, J. Shi, Highly efficient and selective removal of trace lead from aqueous solutions by hollow mesoporous silica loaded with molecularly imprinted polymers, *Journal of Hazardous Materials* 2017, 328, 160–169.

- [8] S. Zhang, F. Xu, Y. Wang, W. Zhang, X. Peng, F. Pepe, Silica modified calcium alginate-xanthan gum hybrid bead composites for the removal and recovery of Pb(II) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 2013, 234, 33–42.
- [9] H.T. Fan, J.B. Wu, X.L. Fan, D.S. Zhang, Z.J. Su, F. Yan, T. Sun, Removal of cadmium(II) and lead(II) from aqueous solution using sulfur-functionalized silica prepared by hydrothermal-assisted grafting method, *Chemical Engineering Journal* 2012, 198–199, 355–363.
- [10] W. Zhu, J. Wang, D. Wu, X. Li, Y. Luo, C. Han, W. Ma, S. He, Investigating the Heavy Metal Adsorption of Mesoporous Silica Materials Prepared by Microwave Synthesis, *Nanoscale Research Letters* 2017, 12:323.
- [11] W. Zhu, X. Li, D. Wu, J. Yu, Y. Zhou, Y. Luo, K. Wei, W. Ma, Synthesis of spherical mesoporous silica materials by pseudomorphic transformation of silica fume and its Pb²⁺ removal properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 2016, 222, 192–201.
- [12] S. Wu, F. Li, R. Xu, S. Wei, G. Li, Synthesis of thiol-functionalized MCM-41 mesoporous silicas and its application in Cu(II), Pb(II), Ag(I), and Cr(III) removal, *Journal of Nanoparticle Research* 2010, 12, 2111–2124.
- [13] N. Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, O. Hulea, A. Boos, F. Garin, Kinetic and equilibrium studies of lead(II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with –COOH, *C. R. Chimie* 2014, 17, 869–880.
- [14] H. Javadian, B.B. Koutenaei, E. Shekarian, F.Z. Sorkhrodi, R. Khatti, M. Toosi, Application of functionalized nano HMS type mesoporous silica with N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyltrimethoxysilane as a suitable adsorbent for removal of Pb (II) from aqueous media and industrial wastewater, *Journal of Saudi Chemical Society* 2017, 21, S219–S230.
- [15] M.S. Asgari, A. Zonouzi, R. Rahimi, M. Rabbani, Application of Porphyrin Modified SBA-15 in Adsorption of Lead Ions from Aqueous Media, *Oriental Journal of Chemistry* 2015, 31(3), 1537-1544.
- [16] Z. Ezzeddine, I. Batonneau-Gener, Y. Pouilloux, H. Hamad, Z. Saad, V. Kazpard, Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate, *Microporous and Mesoporous Materials* 2015, 212, 125-136.
- [17] H. Yang, R. Xu, X. Xue, F. Li, G. Li, Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 152, 690–698.

REVENDICĂRI

1. Material adsorbant pe bază de silice mezoporoasă funcționalizată cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă, **caracterizat prin aceea că** are o suprafață specifică BET de 485 m²/g, volum total de pori de 1,52 cm³/g și o distribuție a dimensiunii porilor cuprinsă între 2 – 23 nm, cu capacitate maximă de adsorbție a ionilor Pb²⁺ din soluții apoase de 142,86 mg/g.
2. Procedeu pentru obținerea unui material adsorbant pe bază de silice mezoporoasă funcționalizată cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă, definit prin revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde următoarele etape:
 - obținerea fazei de silice mezoporoasă cu conținut de grupari amino, printr-o metodă sol-gel de autoasamblare indusă prin evaporare, în prezența a doi agenți de direcționare a structurii, CTAB și TEOH, care facilitează obținerea unui volum mare de pori cu dimensiune medie superioară celor obținute prin metodele clasice hidrotermale ce utilizează un singur surfactant;
 - separarea fazei solide de silice prin centrifugare și spălarea acesteia cu apă distilată de minimum 3 ori;
 - îndepărtarea agenților de direcționare a structurii din porii silicei prin refluxare în metanol acidifiat cu HCl 2M, timp de 6 ore, și apoi într-o soluție etanolică de azotat de amoniu de concentrație 2 g/L, timp de încă 6 ore, urmată de separarea fazei de silice mezoporoasă prin centrifugare, spălarea acesteia cu etanol și uscarea în etuvă la 70 °C, timp de 6 ore;
 - funcționalizarea silicei mezoporoase cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă prin refluxarea la 80 °C, timp de 8 ore, a amestecului obținut prin adăugarea silicei mezoporoase sintetizată anterior la o soluție metanolică de 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă, urmată de separarea fazei solide prin centrifugare, spălarea cu metanol absolut de minimum 3 ori, apoi uscare în etuvă la 75 °C, timp de 6 ore.

DESENE EXPLICATIVE

Fig. 1 Imagine SEM a adsorbantului m-SiO₂-NH-VANFig. 2 Izoterma de adsorbție – desorbție N₂ pentru adsorbantului m-SiO₂-NH-VAN

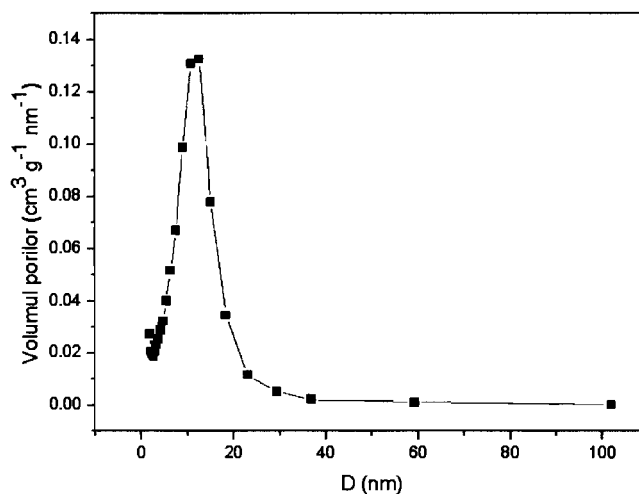


Fig. 3 Distribuția dimensiunii porilor determinată din izoterma de desorbție pentru adsorbantul m-SiO₂-NH-VAN

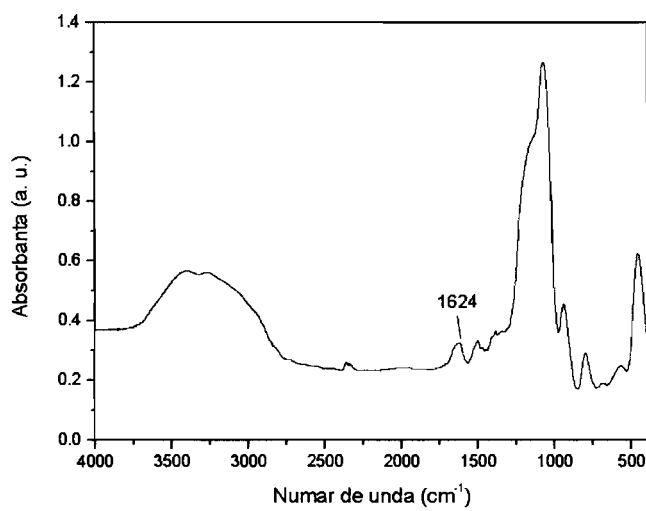


Fig. 4 Spectrul FTIR al adsorbantului m-SiO₂-NH-VAN

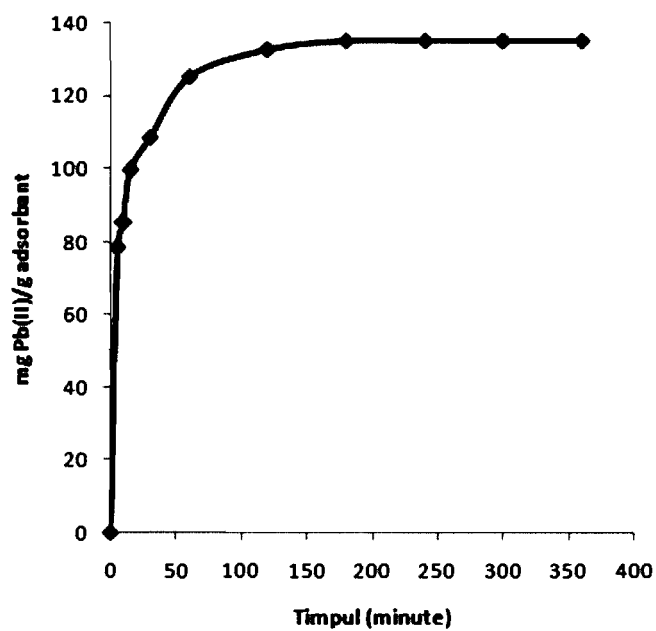


Fig. 5 Variația cantității de ioni Pb^{2+} reținută de m-SiO₂-NH-VAN în funcție de timp