

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

ETAPA DE EXECUȚIE NR. 1 (2020)

Proiect PED: Microparticule compozite nisip/polielectrolit cu capacitate ridicata de încărcare/eliberare de compusi anorganici/organici din ape poluate (*POLYSAND*),

Proiect PN-III-P2-2.1-PED-2019-1996, Contract nr. 521PED/2020

Website: <https://icmpp.ro/projects/l4/about.php?id=23>

Coordonator: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, ICMPP

Director proiect: CS III Dr. Florin Bucatariu

Partener: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași, TUIASI

Director partener: Prof. Dr. Ing. Carmen Teodosiu

Rezumatul Etapei I: Sinteza și caracterizarea morfologică și structurală a microparticulelor compozite nisip/polication - studii preliminare

Nisipul natural din munții României poate fi un material accesibil și ieftin pentru proiectarea de materiale compozite pe bază de polielectroliți cu potențial aplicativ în curățarea apelor în regim dinamic pe coloane. Înainte de etapa de funcționalizare a nisipului cu polielectroliți bogați în grupe aminice, cum ar fi polietilenimina ramificată (PEI), s-au studiat separat proprietățile fizico-chimice ale ambilor componenți. Deoarece PEI a fost intens studiat în grupul nostru (*Laboratorul Polimeri Funcționali* din cadrul ICMPP Iași), în această primă etapă ne-am îndreptat atenția asupra nisipului și fracțiilor acestuia, colectându-se și caracterizându-se în total 7 fracții de nisip cuarțos.

A 1.1 Sitarea probelor de nisip cuarțos polidispers și colectarea selectivă a fracțiilor.

În acest proiect s-a menținut constantă partea organică formată din PEI (masa moleculară medie gravimetrică de 25000 g/mol) și s-a variat dimensiunea fracției de nisip. Menținând aceleași condiții de depunere pe aceeași cantitate de nisip, s-a studiat influența dimensiunii microparticulelor și cantitatea de reticulant folosită asupra stabilității învelișului organic depus pe fiecare fracție. Astfel, înainte de sitare nisipul natural (1,8 kg) a fost tratat cu HCl și NaOH (1 M) pentru îndepărtarea carbonaților și substanțelor humice. După spălare abundentă cu apă distilată și uscare la 80 °C,

nisipul natural a fost sitat folosind un sistem vibrator de sitare (Retsch) cu șase site, cu dimensiunea ochiurilor de 70, 100, 180, 200, 355 și 425 microni (Figura 1).



Figura 1. Pregătirea și sortarea fracțiilor de nisip.

După 15 minute la o frecvență de 90 Hz, s-au colectat 7 fracții uscate de nisip (F<70, F70, F100, F180, F200, F355 și F>425), unde fiecare fracție „F” a fost asociată cu diametrul ochiurilor sitei corespunzătoare. Distribuția masică a nisipului natural inițial poate fi văzută în **Figura 2**.

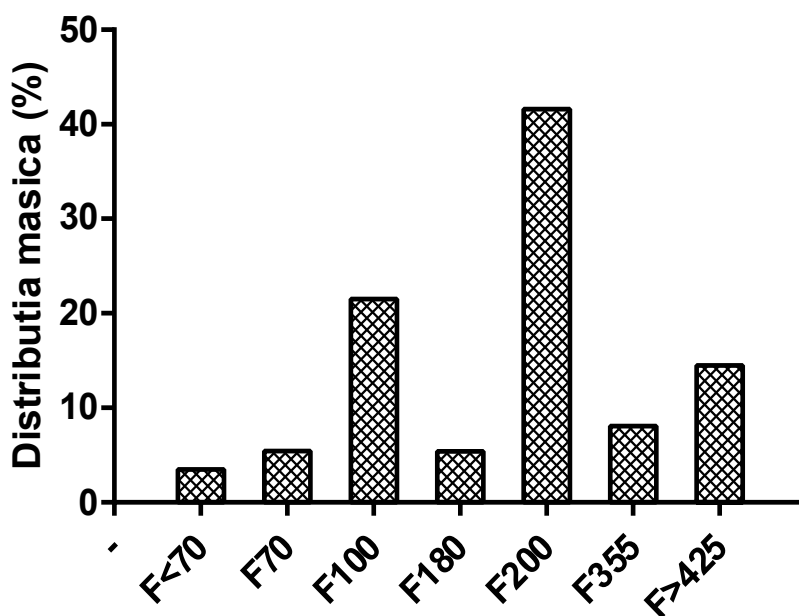


Figura 2. Distribuția masică a nisipului după sitare.

După cum se poate observa din **Figura 2**, mai mult de 75% din nisipul natural cuarțos luat în lucru conține microparticule mai mici de 300 μm , ce pot fi funcționalizate mai departe cu grupe active. Mai mult, forma și distribuția dimensională a fiecărei fracții de nisip a fost analizată cu ajutorul dispozitivului Morphologi G3SE (**Figura 3 și 4**).

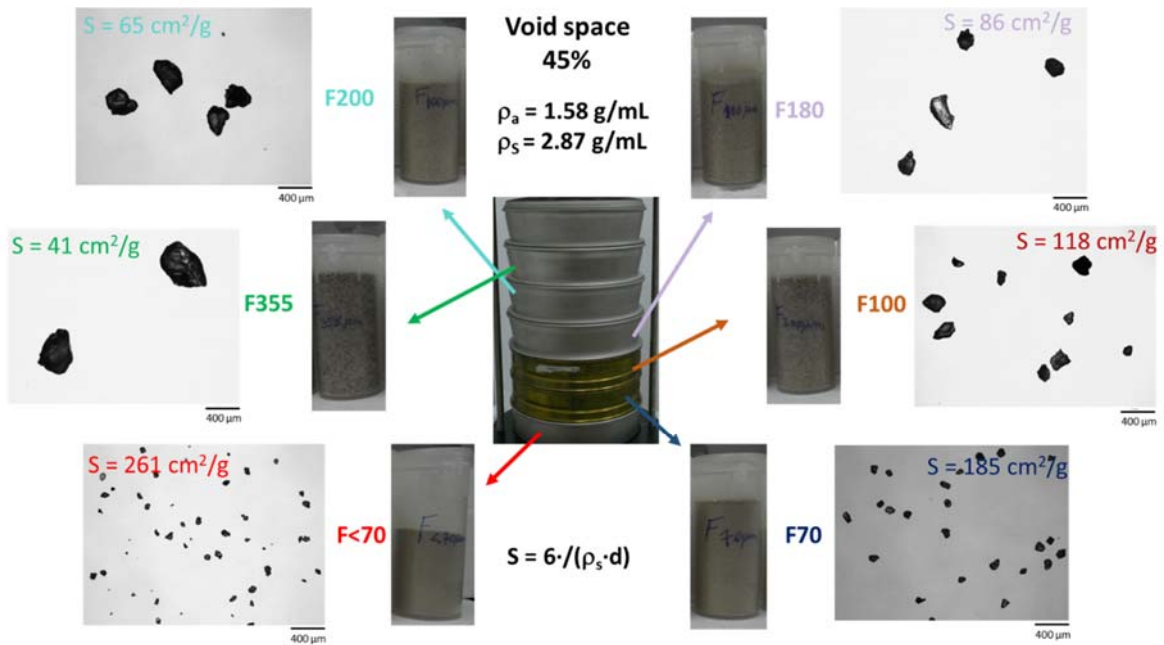


Figura 3. Caracterizarea dimensională a fracțiilor de nisip (F<70, F70, F100, F180, F200 și F355) obținute după sitare la 90 Hz. Caracteristicile probelor solide: **S** – suprafața externă; ρ_s – densitatea nisipului; ρ_a – densitatea aparentă a nisipului; spațiu liber 45%.

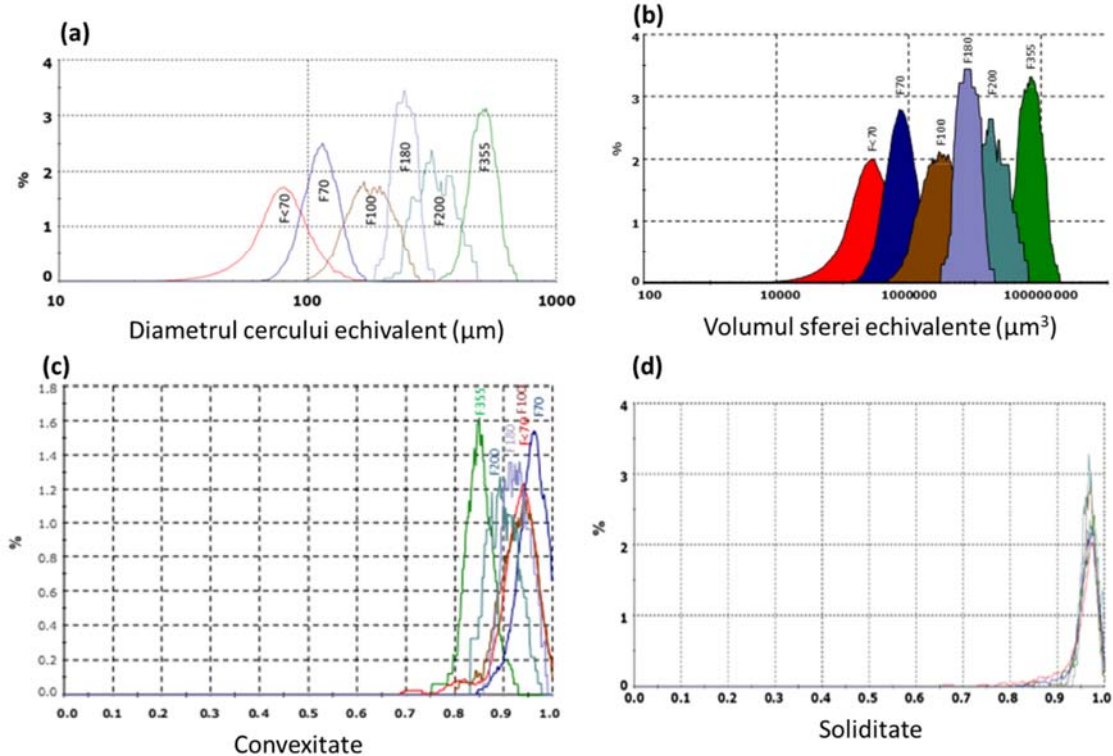


Figura 4. Distribuția dimensională (a și b), convexitatea (c) și soliditatea (d) a șase fracții de nisip.

Analiza unui număr de particule de ~4896 (F<70), ~2165 (F70), ~597 (F100), ~197 (F180), ~188 (F200), ~28 (F355) a arătat o convexitate (măsură a rugozității suprafeței solide) și soliditate (aria obiectului împărțită la aria poligonului convex circumscris) a microparticulelor de nisip apropiată de forma sferică, care este 1,00. Numărul de particule analizate a scăzut cu creșterea mărimii fracției de nisip deoarece în unitatea de dispersie (SDU) s-a introdus același volum de nisip, volum care după împrăștiere pe suprafața solidă a determinat o densitate mai mică a particulelor pe unitatea de suprafață. De menționat este că suprafața analizată în analiza SOP a fost menținută constantă în toate măsurătorile. În baza informațiilor date în **Figura 4**, s-a aproximat suprafața externă a fiecărei fracții de nisip în funcție de diametrul cercului echivalent (sau volumul sferei echivalente) și densitatea nisipului, ρ_s . De exemplu, fracția F70 a fost aproximată cu microparticule sferice cu diametrul mediu de 113 μm și densitatea masică de 2,87 g/cm^3 . Astfel, 1 g de nisip F70 are un volum de $10^{-3}/2870 = 0.35 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ și conține 4.6×10^5 microparticule. În experimentele ulterioare de depunere și sorbție de poluanți se va considera numai suprafața externă a microparticulelor deoarece porii interiori sunt practic inexistenți/inaccesibili lanțurilor de PEI și moleculelor organice. Suprafața externă a unei sigure particule sferice din fracția de nisip F70 este $S = 4\pi r^2 = 4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2$, de unde rezultă o suprafață de 184 cm^2/g (r = raza medie a microparticulelor F70). În mod analog s-a calculat suprafața externă (disponibilă) și în cazul celorlalte fracții, așa cum se poate vedea în **Figura 3**.

Încărcarea electrică a suprafeței microparticulelor de nisip este rezultatul procesului de disociere a grupelor acide $-\text{OH}$ când se formează ionul silanolat (Si-O^-). Deasemenea și alți oxizi metalici de pe suprafața nisipului pot forma sarcini negative în sisteme apoase. Astfel, analiza electrocinetică (EKA, Anton Paar) a unei probe de nisip (F70) a arătat încărcarea negativă a suprafeței pe un domeniu larg de pH (**Figura 5**).

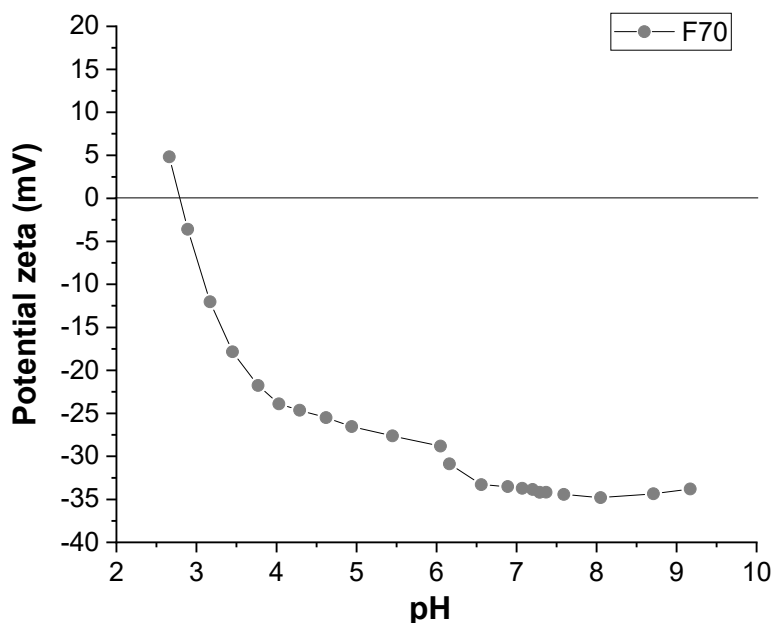


Figura 5. Variația potențialului zeta a fracției F70 în funcție de pH-ul soluției.

Punctul izoelectric, determinat din măsurători de potențial de curgere, al nisipului curățat, situat la un pH < 3, arată posibilitatea interacțiunii ulterioare a nisipului în medii apoase cu specii organice/anorganice încărcate pozitiv (grupe bazice) cum ar fi compuși aminici (PEI).

Micrografiile SEM confirmă polidispersitatea mică a fracțiilor sitate și suprafața netedă a particulelor de nisip, caracteristici ce permit un calcul matematic mai exact a cantității de complex interpolielectrolitic ce urmează a fi depus prin metoda precipitării de coacervat (**Figura 6A**).

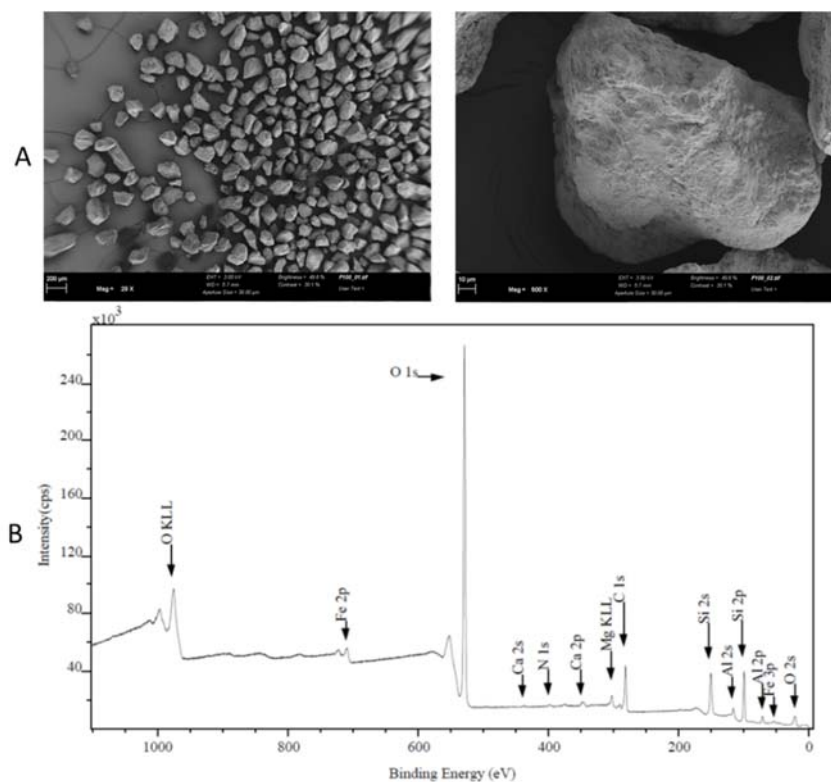


Figura 6. Micrografii SEM (A) și spectrul XPS (B) al microparticulelor de nisip F100.

Identificarea în spectrul de fotoelectroni (XPS) a atomilor de oxigen (O 1s), siliciu (Si 2s) și aluminiu (Al 2s), arată că nisipul de sursă naturală este un aluminiu-silicat. Deasemenea, în acest spectru XPS mai apar elemente ca Fer (Fe 2p), calciu (Ca 2p), magneziu (Mg KLL) și carbon (C 1s) considerate impurități inerente într-o proba de nisip de sursă naturală (**Figura 6B**).

Analiza de Difracție de raze X s-a realizat cu un difractometru Rigaku Miniflex 600 (Japonia), domeniul de scanare (2θ): 15-90, pasul de scanare 0.01° și cu o viteză de scanare de $5^\circ/\text{min}$ (**Figura 7**). Prelucrarea datelor a fost realizată cu ajutorul softului SmartLab II v4, pentru difracții de raze X pentru pulberi, identificarea picurilor s-a realizat cu baza de date Crystallography Open Database (COD).

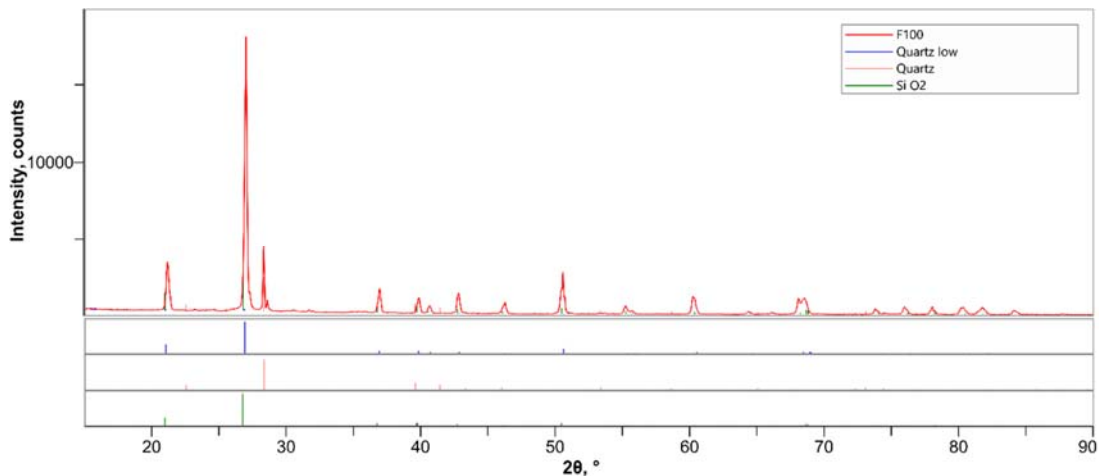


Figura 7. Difractograma fracției de nisip F100.

Prin difracție de raze X s-a demonstrat că nisipul natural conține drept faze cristaline în proporție de 59% SiO_2 (Card număr 1536409) și 41% cuarț (Card număr 9012600).

Pentru anul 2020, indicatorii de realizare ai proiectului POLYSAND (521PED/2020), sunt prezentați în **Tabelul 1**.

Tabelul 1. Indicatori de realizare ai proiectului, Etapa 1/2020

Nr. crt.	Indicatori de rezultat	Total Realizați	Total prevăzuți
1.	Workshop inițiere proiect	1	1
2.	Realizare pagină web a proiectului	1	1

Detalierea indicatorilor de realizare ai proiectului se pot regăsi pe site-ul proiectului „<https://icmpp.ro/projects/l4/about.php?id=23>”

NOTĂ:

Toate rezultatele cercetărilor științifice prezentate în acest raport reprezintă proprietatea intelectuală a echipei proiectului POLYSAND și sunt protejate de legislația națională și europeană în domeniu. Orice utilizare, reproducere, distribuire și modificare neautorizată, parțială sau integrală a acestor rezultate este strict interzisă fără acordul prealabil scris al autorilor/partenerilor care au participat în mod direct la derularea activităților de cercetare științifică.

**Director proiect,
Dr. Florin BUCATARIU**

Bucătariu F.

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

ETAPA DE EXECUȚIE NR. 2 (2021)

Proiect PED: Microparticule compozite nisip/polielectrolit cu capacitate ridicata de încărcare/eliberare de compusi anorganici/organici din ape poluate (*POLYSAND*),

Proiect PN-III-P2-2.1-PED-2019-1996, Contract nr. 521PED/2020

Website: <https://icmpp.ro/projects/l4/about.php?id=23>

Coordonator: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, ICMPP

Director proiect: CS III Dr. Florin BUCATARIU

Partener: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași, TUIASI

Director partener: Prof. Dr. Ing. Carmen TEODOSIU

Rezumatul Etapei II: Sinteza, caracterizarea și extracția selectivă a polianionului din microparticule compozite nisip/polielectrolit.

Polietilenimina cu structură ramificată (PEI) și poliacidul acrilic (PAA) au fost utilizați la obținerea unui înveliș organic nanostructurat pe microparticule de nisip prin depunere de coacervat interpolielectrolitic nestoichiometric (PEI/PAA) într-o singură etapă. După reticularea grupărilor aminice din învelișul polielectrolitic cu aldehydă glutarică (GA), la trei rapoarte molare grupa aldehydică:amină ($\text{CHO:NH}_2 = 1:10; 1:5$ și $1:1$) lanțurile de PAA au fost extrase din multistratul PEI reticulat în mediu bazic. Toate probele compozite sintetizate conțin codul fracției de nisip obținute în etapa 1, 2020 (F70, F100, F200, F355) și au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie de fotoelectroni (XPS), termogravimetrie (TG), măsurători electrocinetice (EKA) și măsurarea volumului de sedimente. Combinând toate datele directe (SEM, TG, XPS) și indirecte (volum de sedimente) s-a arătat ca prin metoda depunerii directe de coacervat interpolielectrolitic nestoichiometric se obțin microparticule compozite nisip/polielectrolit stabile pe tot domeniul de pH, cu centri activi accesibili moleculelor țintă de poluant, stabilitatea acestora fiind invers proporțională cu mărimea nisipului și direct proporțională cu gradul de reticulare.

A 2.1 Depunere prin precipitare de policationi și polianioni pe diferite fracții de microparticule de nisip.

La obținerea materialelor compozite nisip/polielectrolit s-au utilizat PEI ($M_w = 25000$ g/mol) și GA achiziționate de la firma Sigma-Aldrich (Germania) și PAA ($M_w = 10000$ g/mol), sintetizat în laboratoarele Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași. Toți compușii au fost utilizați ca soluții apoase preparate cu apă

deionizată (cu o conductivitate de $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$). Complexul interpolielectrolitic nestoiechiometric (PEI/PAA) a fost depus pe suprafața fiecărei fracții de nisip printr-o metoda de precipitare *in-situ* (Figura 1).

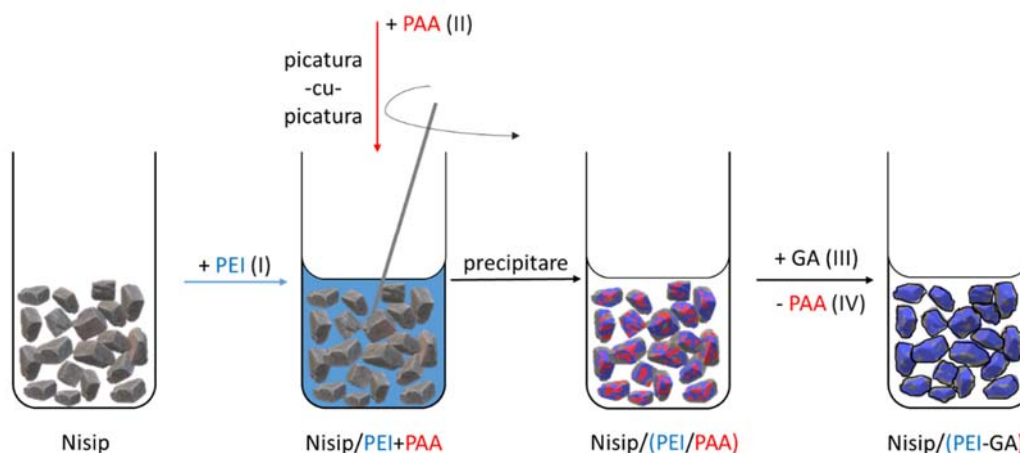


Figura 1. Reprezentarea schematică a obținerii compozitelor nisip/PEI-GA utilizând precipitarea complexului interpolielectrolitic PEI/PAA pe suprafața microparticulelor de nisip urmată de reticularea cu GA a lanțurilor de PEI și extracția polianionului PAA.

Mod de lucru: Volumul liber a unei fracții de nisip de 20 mL a fost umplut cu 9 mL soluție concentrată de PEI (1 M unități structurale). Se adaugă cu picătura 4.5 mL PAA (1 M), agitându-se mecanic cu bagheta pentru omogenizare și depunere pe suprafața solidă a coacervatului (PEI/PAA) format *in-situ* în soluție. Probele se spală cu apă distilată (3 x 40 mL). Pentru stabilizarea multistratului polielectrolitic depus, toate probele se reticulează cu GA la trei rapoarte molare $[\text{CHO}]:[\text{NH}_2] = 1:10, 1:5$ și $1:1$. Pe baza conținutului de PEI al compozitului determinat în funcție de PEI precipitat, s-a calculat volumul de GA (soluție 2,5%) necesar reticulării fiecărei probe. Multistratul polielectrolitic reticulat PEI-GA este supus extracției de PAA (folosit ca templat) și de PEI nereticulat în următoarea secvență:

- Extracție polianion (3 h) în 40 mL NaOH (1 M);
- Spălare cu apă distilată (3 x 40 mL);
- Extracție PEI nereticulat (3 h) în 40 mL HCl (1 M);
- Spălare distilată (3 x 40 mL);

Toate probele, după reticulare și extracție se usucă la etuva de vid la 40°C .

A 2.2 Stabilizarea arhitecturii polielectrolitice depuse pe suprafața nisipului prin tratamente termice și chimice.

Un parametru important pentru comportamentul ulterior în studii de sorbție/desorbție al microparticulelor compozite nisip/polielectrolit este gradul de reticulare. Multistraturile puternic reticulate nu vor putea sorbi cantități mari de poluanți din cauza numărului redus de grupări funcționale disponibile, în timp ce multistraturile slab reticulate vor fi mai puțin stabile în mediu puternic acid sau puternic bazic. În

studiile noastre precedente obținute în cadrul Laboratorului de Polimeri Funcționali, am demonstrat că gradul optim de reticulare a lanțurilor de policație cu o masă molară medie, depuse pe microparticule de silice cu diametrul de 50 μm , s-a obținut pentru un raport 10:1 între grupările funcționale aminice și cele aldehidice. Astfel, cantitatea de material organic depus pe microparticulele de nisip a fost evaluată calitativ în experimente de extracție/umflare simultană (**Figura 2**).

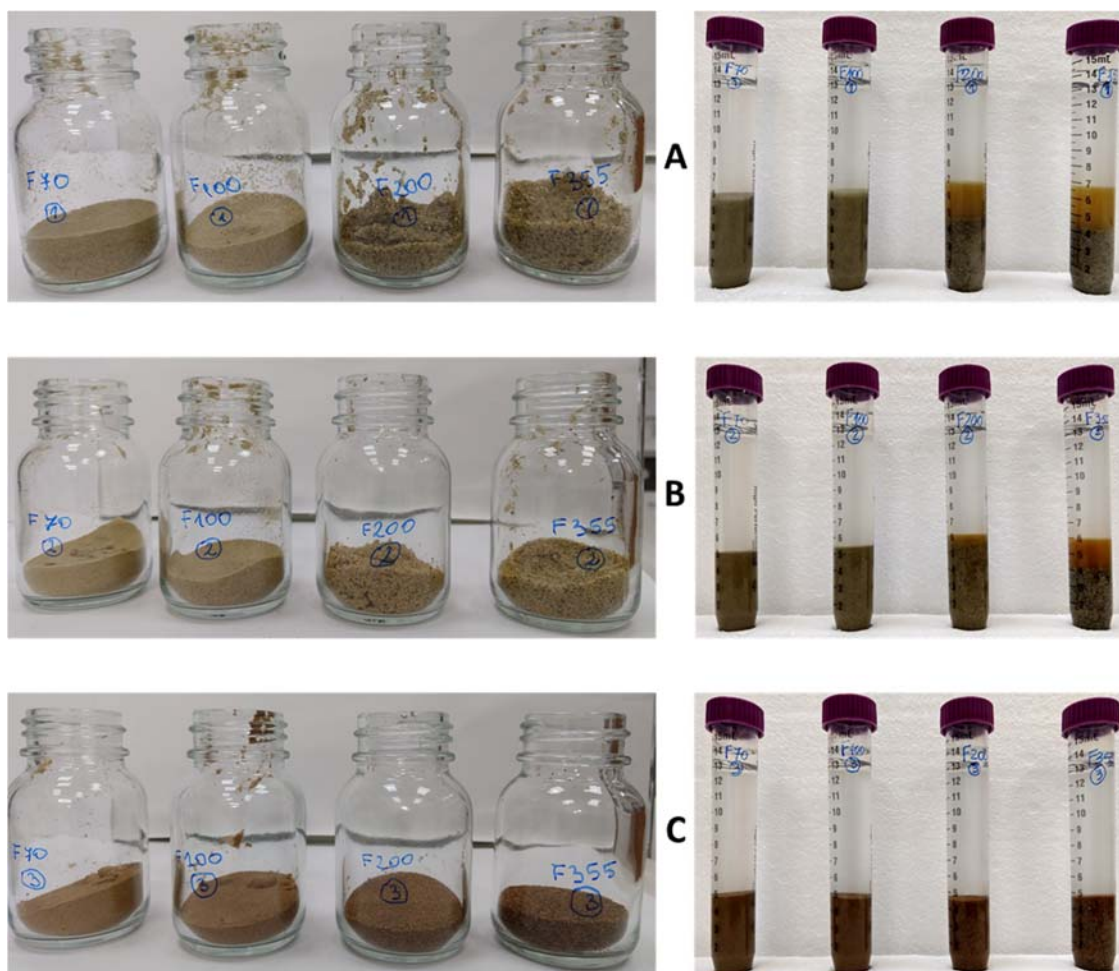


Figura 2. Comportarea compozitelor nisip/(PEI-GA/PAA) înainte (partea stângă) și după extracție în mediu puternic bazic (partea dreaptă) în funcție de dimensiunea particulelor de nisip (F70, F100, F200 și F355) și gradul de reticulare [A = 1:10 (slab); B = 1:5 (mediu) și C = 1:1 (puternic)].

S-a observat faptul că multistratul PEI/PAA puternic reticulat cu GA la un raport CHO:NH₂ de 1:1 este foarte stabil indiferent pe ce fracție de nisip este depus, în ce acest caz gradul de umflare fiind minim (**Figura 3**).

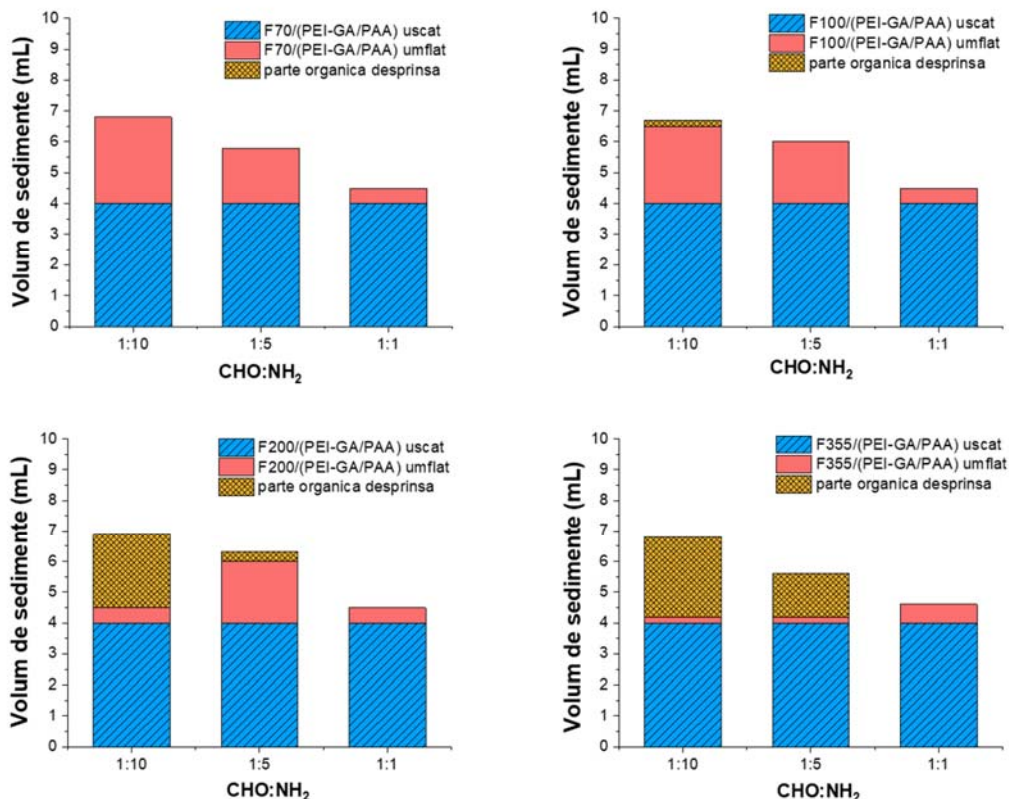


Figura 3. Volumul de sedimente măsurat în funcție de gradul de reticulare pentru compozitele F70/(PEI-GA/PAA); F100/(PEI-GA/PAA); F200/(PEI-GA/PAA) și F355/(PEI-GA/PAA) în timpul etapei de extracție în mediu bazic.

Multistraturile slab reticulate (1:10) vor fi mai puțin stabile în mediu acid sau bazic în cazul fracțiilor mari (F200 și F355) și mai umflate și stabile pentru fracțiile mici (F70 și F100). Pierderea de material organic de pe suprafața solidă a nisipului a fost proporțională cu mărimea fracției de nisip și invers proporțională cu gradul de reticulare. De menționat este faptul că în etapa de depunere cantitatea de complex interpolielectrolitic a fost menținută constantă, numai suprafața externă de depunere a variat.

A2.3 Caracterizarea morfologică a microparticulelor compozite nisip/polielectrolit prin microscopie electronica de baleiaj.

Analiza morfologică a microparticulelor compozite (F70/PEI-GA, F100/PEI-GA, F200/PEI-GA și F355/PEI-GA) a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), utilizând microscopul electronic Ultra plus (Carl Zeiss NTS), echipat cu un detector de secundar de electroni. Probele au fost acoperite cu platină (3 nm). Imaginile SEM confirmă rotunjimea tuturor microparticulelor de nisip înainte și după depunerea de coacervat interpolielectrolitic, demonstrând că învelișul uscat de PEI-GA ce acoperă fiecare particulă de nisip nu are o influență semnificativă la nivel macroscopic (**Figura 4**, partea stângă).

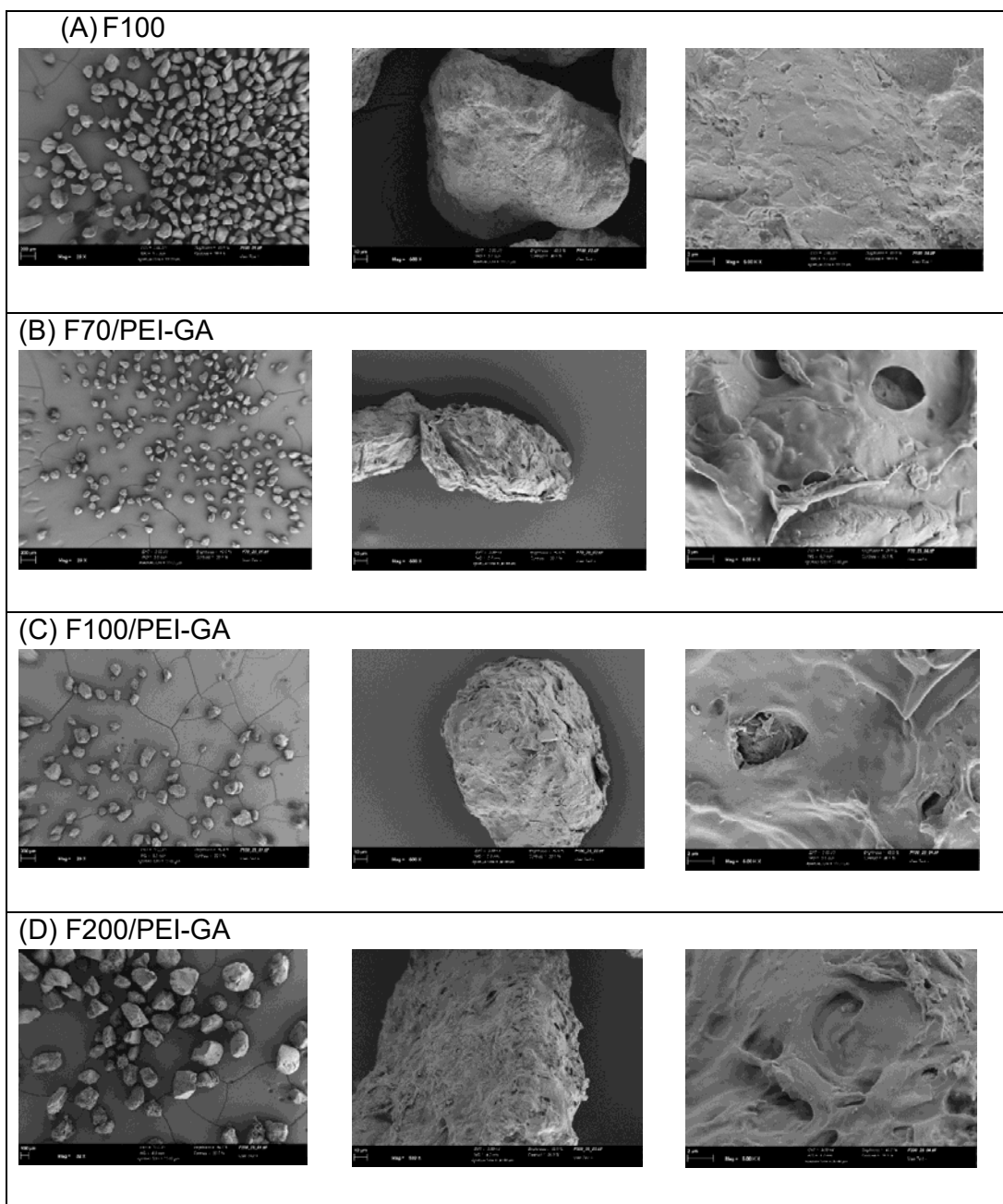


Figura 4. Imaginile SEM ale nisipului nemodificat (A) și modificat cu PEI-GA (B-D). Scala: 200 μm (A,B,C) sau 100 μm (D) (partea stângă) > 10 μm (mijloc) > 2 μm (partea dreaptă).

În toate cazurile, după depunerea prin precipitare a complexului interpolielectrolitic, când toate microparticulele erau lipite puternic între ele, reacția de reticulare cu soluție GA a dus la distrugerea agregării și obținerea de particule compozite individuale. Acest fapt a ușurat procesul de extracție al PAA în mediu bazic. În final, nisipul compozit cu PEI-GA pe suprafață a putut fi imprăștiat în strat fin pe suprafețe plane (**Figura 4B, C și D**, partea stângă). La nivel microscopic s-a putut observa formarea învelișului organic de PEI-GA pe fiecare particulă de nisip (**Figura 4**, partea dreaptă). În timpul

procesului de uscare învelișul organic poate suferi o parțială delaminare de pe suprafața solidă a nisipului, fapt demonstrat de rularea filmului organic și formarea de găuri/goluri pe suprafața compozitului. Utilizând această metodă de investigare s-a arătat: 1) formarea unui film organic relativ uniform pe suprafața fiecărei particule de nisip datorită lanțurilor adezive de PAA folosit inițial ca templat; 2) lipsa agregării particulelor în stare uscată.

A2.4 Determinarea cantității organice depuse pe microparticulele de nisip prin spectrometrie de fotoelectroni, analiza termogravimetrică și spectroscopie în infra-roșu.

Pentru a analiza influența diametrului particulelor de nisip asupra depunerii complexului interpolielectrolitic nestoichiometric cât și asupra reticulării și extracției de PAA, toate fracțiile de nisip au fost caracterizate termogravimetric și prin XPS. Cantitatea de material organic depusă dar rămasă în urma proceselor de extracție, pe suprafața fiecărei fracții de nisip (F70, F100, F200, F355), a fost evaluată din curbele TG, ca metodă de evaluare directă a precipitării coacervatului interpolielectrolitic (Figura 5).

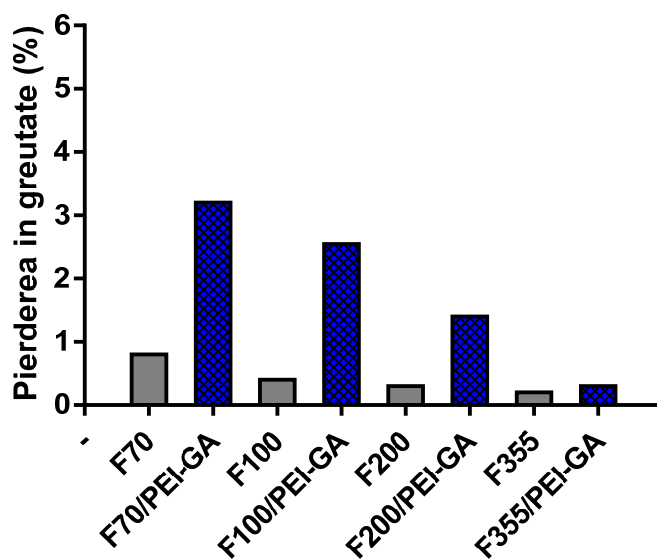


Figura 5. Pierdere procentuală în greutate după tratamentul termic (1000 °C) a diferitelor fracții de nisip înainte și după depunerea de PEI-GA pe suprafața solidă.

Pierdere totală de masă a fracțiilor de nisip nemodificate a fost comparată cu cea a fracțiilor modificate după extracția lanțurilor polianionice din învelișul reticulat de PEI-GA. S-a observat o creștere a conținutului organic pentru toate probele de nisip după depunere, reticulare și extracție a lanțurilor neretificate din înveliș, demonstrându-se randamentul mărit de depunere prin această metodă inovativă de precipitare într-o singură etapă.

Deasemenea, cantitatea depusă de PEI-GA, care rămâne pe suprafața nisipului, depinde puternic de mărimea fracției de nisip, cele mai mici fracții (F70 și F100), având cel mai mare conținut organic (~3%) comparativ cu fracțiile mari (F200 și F355) unde învelișul de PEI-GA practic nu există.

Depunerea într-o singură etapă a PEI și PAA pe suprafața nisipului și reticulare ulterioară cu GA introduce cantități considerabile de azot (N) și carbon (C) pe suprafața nisipului cuarțos (Si). Pentru a obține informații despre distribuția elementală a învelișului compozitelor înainte și după depunerea PEI, toate compozitele au fost caracterizate prin XPS numai după extracția PAA din învelișul organic reticulat (**Figura 6**).

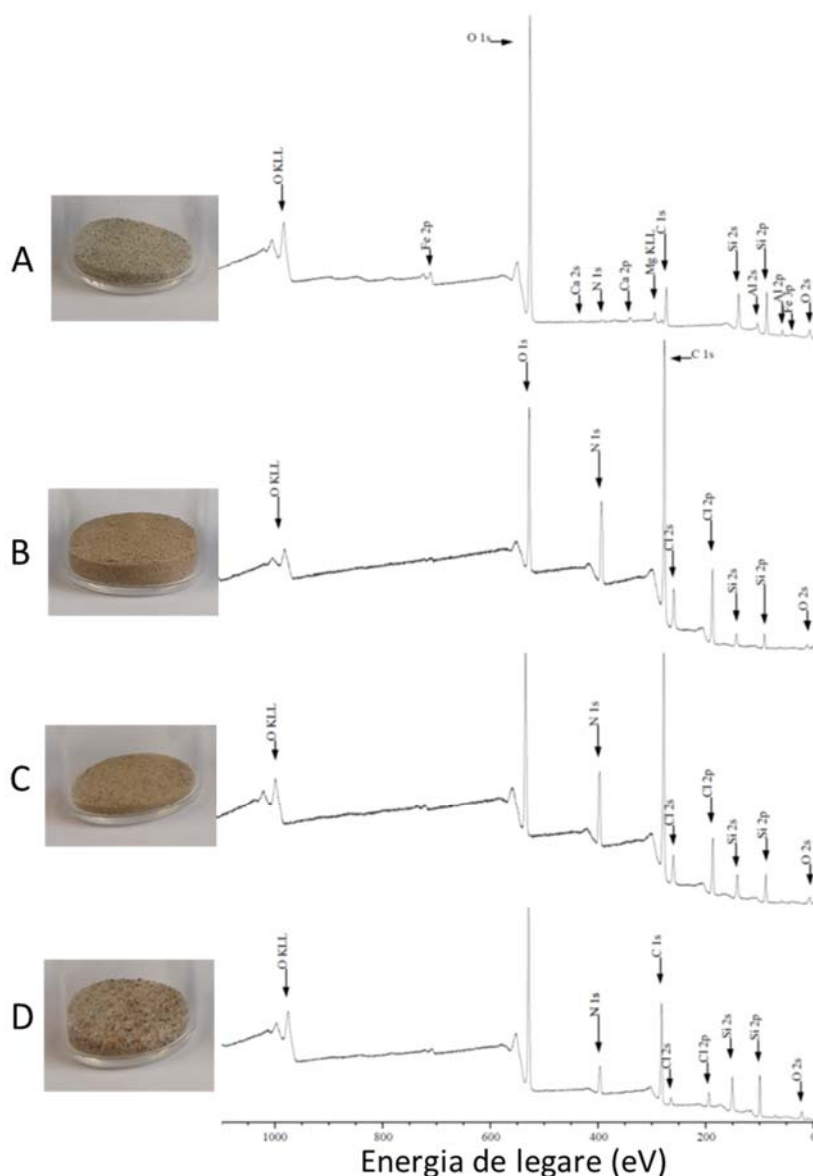


Figura 6. Spectrele XPS ale nisipului nemodificat F100 (A) și microparticulelor compozite F70/PEI-GA (B), F100/PEI-GA (C) și F200/PEI-GA (D).

În spectrele XPS picul C 1s poate fi atribuit tuturor atomilor de carbon din lanțurile polielectrolitice, reticulantului și impurităților organice, în timp ce picul N 1s este atribuit numai lanțurilor de PEI. Semnalul specific substratului de nisip a fost generat de atomii de siliciu (Si 2p) din cuarț și silice. Astfel, cantitatea de înveliș organic format din lanțurile de PEI reticulate pe suprafața solidă, a fost estimată din rapoartele atomice $[N]/[Si]$ (**Figura 7**). De remarcat este faptul că nisipul nemodificat nu conține atomi de N pe suprafață.

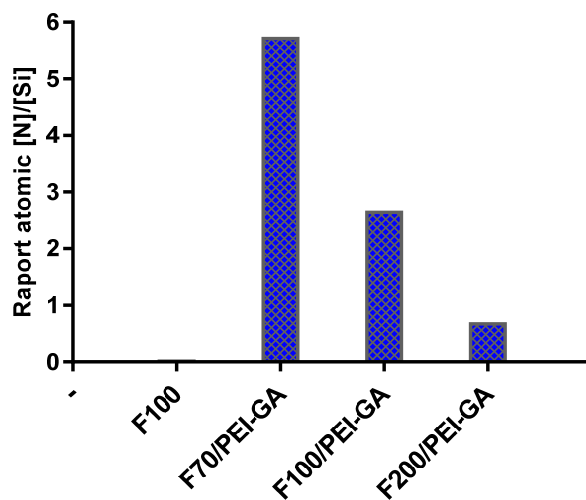


Figura 7. Raportul atomic $[N]/[Si]$ calculat din spectrele XPS pentru nisipul nemodificat (F100) și fracțiile de nisip modificate prin depunere de complex, reticulare chimică și extracție de PAA (F70/PEI-GA; F100/PEI-GA; F200/PEI-GA).

După depunerea complexului interpolielectrolitic nestoichiometric PEI/PAA_{0.5}, reticularea PEI și extracția ulterioară de PAA, toate fracțiile cu înveliș organic (F70/PEI-GA, F100/PEI-GA și F200/PEI-GA) prezintă un pic intens N 1s datorat lanțurilor de PEI ce rămân în final pe suprafața compozitului. Ținând cont că numai lanțurile de PEI generează picul N 1s, raportul dintre PEI și nisip poate fi determinat din calculul raportului atomic $[N]/[Si]$ prin împărțirea ariilor normalizate corespunzătoare picurilor (pe o suprafață groasă de maxim 10 nm). Se poate observa că raportul $[N]/[Si]$ scade cu creșterea mărimii fracției de nisip arătând că învelișul PEI-GA este cel mai stabil pe fracția cea mai mică (F70/PEI-GA). Aceste rapoarte atomice confirmă rezultatele TG, unde cea mai mare cantitate organică (Figura 5, F70/PEI-GA) corespunde cu cea mai mare valoare a raportului $[N]/[Si]$ determinat din spectrele XPS (**Figura 7**, F70/PEI-GA). Cea mai mică valoare a raportului $[N]/[Si]$ s-a înregistrat pentru F200/PEI-GA, acest fapt fiind datorat pierderii aproape totale a învelișului organic în etapele de extracție și spălare. Explicația constă în gradul mai mic de reticulare a multistratului de PEI depus pe o suprafață de aproximativ trei ori mai mică (F200 = 65 cm²/g) comparativ cu fracția F70 (185 cm²/g). Pentru a funcționaliza toate fracțiile de nisip, cantitatea de coacervat interpolielectrolitic PEI/PAA a fost menținută constantă. Astfel, grosimea învelișului organic depus scade cu scăderea mărimii fracției de nisip, ceea ce duce la o eficiență mai mare de reticulare și la o probabilitate mai mică de delaminare. În acest fel particulele mai mici de nisip compozit sunt mai stabile în medii

apoase chiar și la grade mai mici de reticulare a multistratului policationic. Spectrele FTIR-ATR înregistrate pentru microparticulele compozite au evidențiat depunerea polielectroliților pe suprafața nisipului. **Figura 8** prezintă spectrele FTIR-ATR ale microparticulelor nemodificate (F100) și modificate (F100/(PEI-GA/PAA)). Prezența silicei suport este evidențiată de benzile de absorbție situate în regiunea $1100-400\text{ cm}^{-1}$. Benzile situate la 457 cm^{-1} și 1079 cm^{-1} corespund vibrațiilor de deformare și întindere a legăturilor Si-O-Si din microparticulele de nisip, în timp ce banda situată la 769 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de legănare ale legăturii Si-O. Benzile de absorbție în infraroșu corespunzătoare suportului sunt evidențiate și în cazul materialelor compozite obținute, dovadă că suportul nu a fost afectat de etapele de depunere.

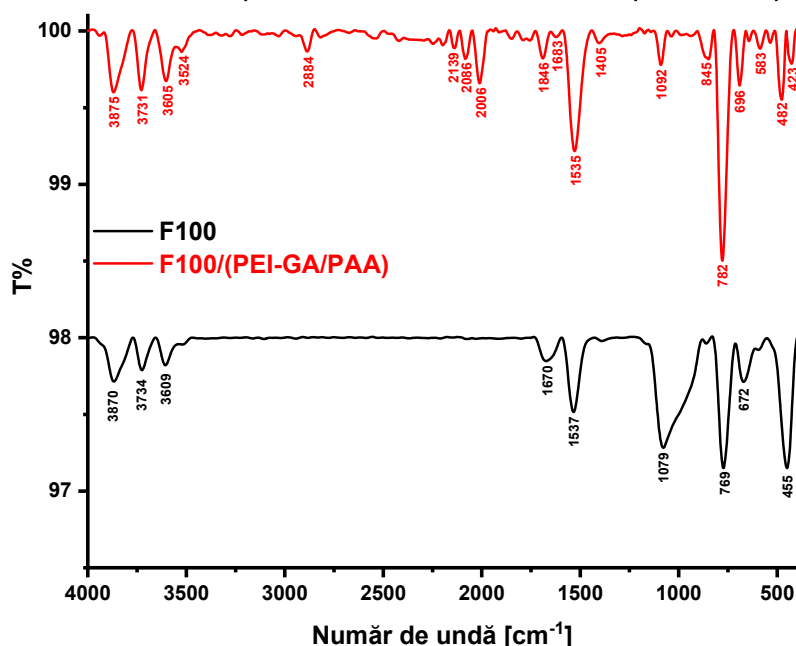


Figura 8. Spectrele FTIR ale microparticulelor de nisip înainte (F100) și după (F100/PEI-GA/PAA) depunerea invelisului organic reticulat.

Depunerea PEI și PAA pe suport este evidențiată de apariția unor noi benzi corespunzătoare grupelor funcționale ale acestora. Astfel, în spectrele FTIR ale materialelor compozite se observă benzile caracteristice ale PEI, situate la $\sim 1535\text{ cm}^{-1}$ (corespunzătoare vibrațiilor de deformare ale legăturii C-H din amină), $1533-1551\text{ cm}^{-1}$ (corespunzătoare vibrațiilor de deformare ale legăturii N-H din amine). Benzile de absorbție corespunzătoare PAA sunt situate la $\sim 1736\text{ cm}^{-1}$ și 1792 cm^{-1} . În cazul compozitelor reticulate apare o bandă suplimentară de absorbție situată la $\sim 1683\text{ cm}^{-1}$, care poate fi atribuită legăturii iminice formate prin reticularea lanțurilor de PEI.

A 2.5 Scurt stagiu de cercetare la Institutul de Cercetare a Polimerilor Leibniz, Dresda, Germania.

Stagiul C1 din Anexa 1.

A 2.6 Participare la manifestari stiintifice.

Participarea B1 (comunicare orală) din Anexa 1.

A 2.7 Diseminarea rezultatelor cercetării prin trimiterea spre publicare în reviste cotate ISI.

Articolul A1 din Anexa 1.

A 2.8 Determinarea fracției de nisip pentru care cantitatea imobilizată de policațion este maximă.

În fiecare etapă de depunere a coacervatului interpolielectrolitic nestoichiometric generat *in-situ* s-a menținut constant volumul de nisip luat în lucru (20 mL), volumul de PEI (9 mL) și PAA (4.5). Astfel, cantitatea organică maximă depusă prin precipitare, pe unitate de volum, a fost constantă și egală pentru fiecare fracție de nisip (F70, F100, F200 și F355). Aceasta cantitate egală pentru toate fracțiile, ce a depins numai de cantitatea de PEI luată în lucru, a fost distribuită diferit pe fiecare unitate de suprafață a nisipului deoarece fiecare fracție are o suprafață externă diferită. În etapele ulterioare de reticulare (termică sau chimică) s-a văzut influența mărimii fracției asupra cantității maxime depuse ce rămâne în final pe suprafața solidă.

A 2.9 Extracția în mediu bazic a lanțurilor de polianion din arhitecturile policaționice reticulate depuse pe diferite fracții de nisip.

Pentru flexibilizarea lanțurilor policaționice depuse și reticulate pe suprafața diferitelor fracții de nisip (F100, F200 și F355) toate probele solide au fost tratate cu NaOH 1M. În acest fel lanțurile de PAA trec în soluție datorită solubilității crescute în mediu bazic iar arhitectura organică reticulată este testată din punct de vedere al stabilității (Figura 9).

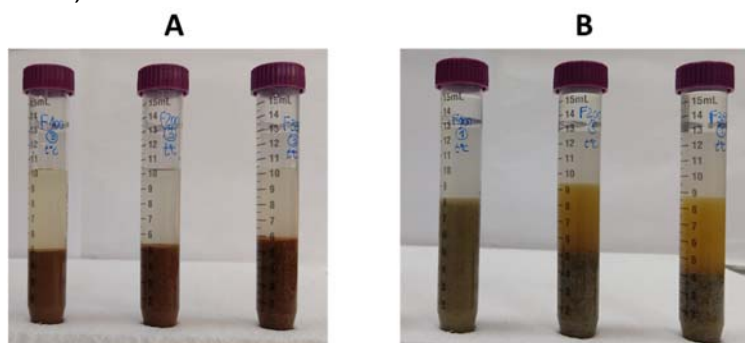


Figura 9. Extracția lanțurilor de PAA în mediu bazic din fracțiile de nisip F100/PEI-GA/PAA, F200/PEI-GA/PAA și F355/PEI-GA/PAA reticulate puternic (A) și slab (B)

S-a demonstrat faptul că fracțiile reticulate puternic la un raport CHO:amină = 1:1 (Figura 8A) prezintă cea mai mare stabilitate în mediu bazic comparativ cu fracțiile modificate la un raport mai mic al reticulantului (Figura 8B). Reticularea mică a stabilizat doar fracția mai mică (F100/PEI-GA), pentru celelalte fracții mai mari înregistrându-se o delaminare/desprindere puternică a părții organice.

A 2.10 Extracția în mediu acid a lanțurilor policaționice nereticulate.

În urma reacției de reticulare cu GA a lanțurilor de PEI din multistratul organic nu toate lanțurile de PEI sunt reticulate și stabilizate pe suprafața fracțiilor. Filmele mai

groase, depuse pe fracțiile mari, sunt mai puțin stabile deoarece GA nu poate pătrunde în interiorul lor, stabilizându-le. Doar la concentrații mari de GA se reușește o stabilizare a filmelor groase chiar și pe fracții mari (F200 și F300) (**Figura 10**).

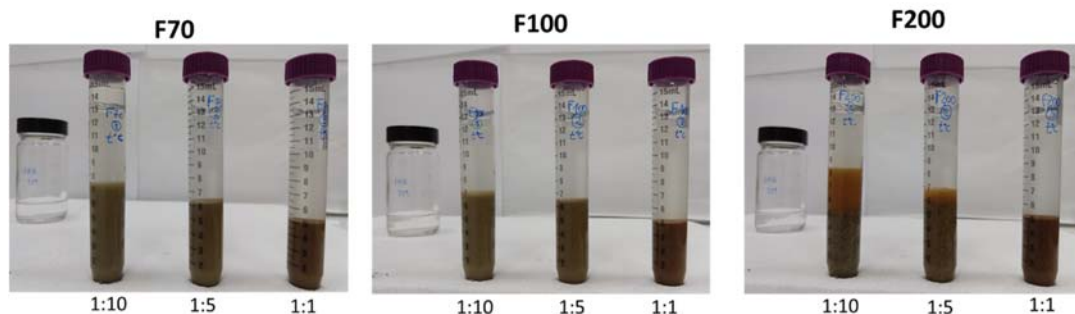


Figura 10. Extracția în mediu acid a lanțurilor de PEI nereticulate în urma reacției de reticulare chimică cu GA (gradul de reticulare crește de la stânga la dreapta pentru fiecare fracție).

În urma extracției PEI nereticulat în mediu acid, s-a observat că fracțiile mici (F70 și F100) au prezentat cea mai mare stabilitate, indiferent de gradul de reticulare. În cazul fracțiilor mari (F200), stabilitatea stratului organic este atinsă doar la grade mari de reticulare, unde pierderea de material este minimă. Astfel, fracțiile de nisip modificate cu PEI-GA au fost testate pe tot domeniul de pH, arătându-se că fracțiile mici sunt cele mai stabile. Pentru fracțiile mari aceasta stabilitate a fost atinsă doar la grade mari de reticulare.

A. 2.11 Comportamentul la încărcare a particulelor compozite nisip/polielectrolit caracterizat prin titrări potențiometrice și măsurători electrocinetice.

Depunerea prin precipitare a complexului interpolielectrolitic PEI/PAA a fost pusă în evidență prin intermediul măsurătorilor electrocinetice a compozitelor F70/PEI-GA reticulate cu GA la trei rapoarte molare CHO:NH₂ de 1:10, 1:5 și 1:1 (**Figura 11**).

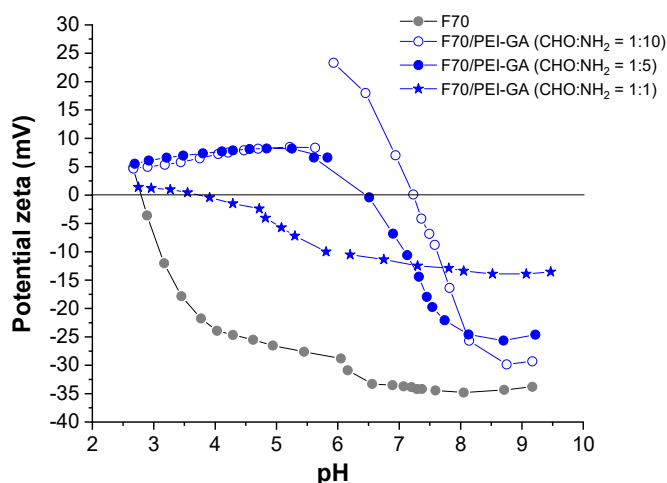


Figura 11. Variația potențialului zeta în funcție de pH pentru fracția de nisip F70 înainte și după depunerea multistratului organic reticulat la 3 rapoarte molare CHO:NH₂ (1:10, 1:5 și 1:1).

La $\text{pH} < 10,5$ toate grupările aminice de pe lanțurile de polication sunt protonate, în timp ce grupările carboxilice de pe lanțurile de PAA și cele silanice ale microparticulelor de nisip sunt încărcate negativ pe un interval mare de pH ($\text{pH} > 3$). Așadar, punctul izoelectric (*iep*) al microparticulelor compozite F70/PEI-GA arată balanta dintre grupările încărcate negativ și cele încărcate pozitiv de pe suprafața substratului solid. Din **Figura 11** putem observa că în cazul compozitelor F70 *iep* scade odată cu creșterea gradului de reticulare a PEI din învelisul organic depus, *iep* s-a deplasat spre dreapta după extracția lanțurilor de polianion. Din aceste deplasări putem concluziona că în urma reacției de reticulare grupele aminice primare ale PEI se consumă și astfel, balanța este deplasată spre stânga (mai multe sarcini negative în multistratul organic). Astfel, lanțurile de PAA pot fi extrase mai ușor din multistraturile mai slab reticulate comparativ cu cele puternic reticulate care nu permit extracția ușoară a polianionului.

A. 2.12 Testarea stabilitatii microparticulelor compozite nisip/polication in diferite solutii apoase sau solventi organici.

Microparticulele compozite nisip/polielectrolit reticulate chimic și termic au fost testate doar în mediu apos pe tot domeniul de pH ($0 < \text{pH} < 14$). Experimentele ulterioare de sorbție de poluanți vor avea loc în mediu apos iar regenerarea suportului compozit se va face atât în mediu puternic acid, pentru îndepărtarea ionilor metalelor grele, cât și în mediu puternic bazic, pentru îndepărtarea poluanților organici. S-a arătat că în urma reticulării chimice se obțin particule compozite stabile și fin dispersate în stare solida (**Figura 12A**) iar reticularea termică a dus la agregarea/cimentarea fracțiilor în blocuri compacte de particule solide, așa cum se poate vedea în **Figura 12B**.

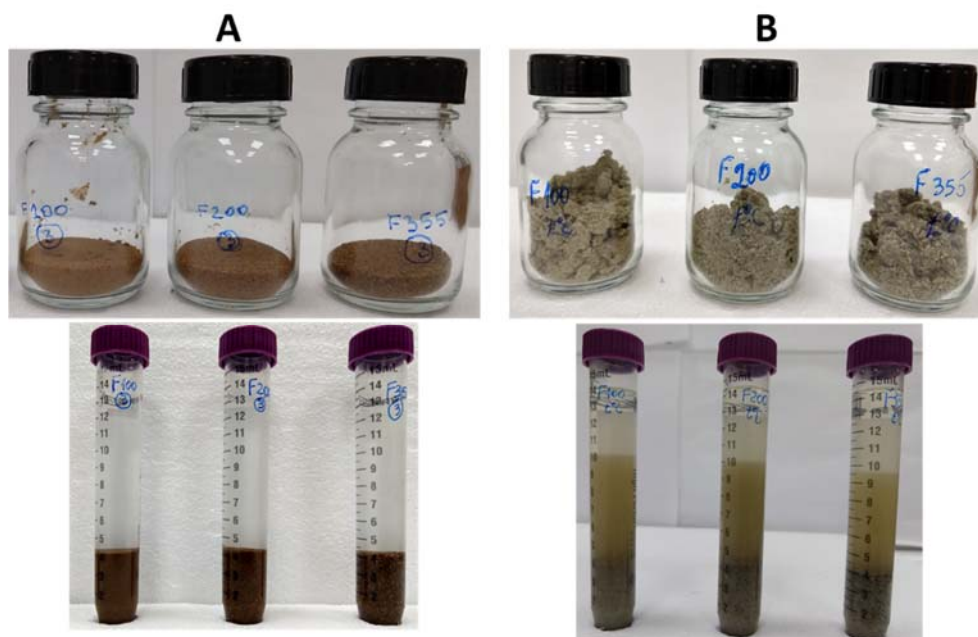


Figura 12. Microparticulele compozite nisip/polielectrolit obținute prin reticulare chimică (A) și termică (B), testate în mediu apos la diferite valori de pH .

S-a arătat că fracțiile reticulate chimic sunt foarte stabile pe tot domeniul de pH, în timp ce reticularea termică a dus la compozite cu strat organic instabil, instabilitatea fiind demonstrată de cantitatea de flocoane separate în soluție deasupra fracțiilor de nisip.

A 2.13 Participare la manifestări științifice.

Participările B2 (poster), B3 (comunicare orală), B4 (comunicare orală) și B5 (comunicare orală) din Anexa 1.

A 2.14 Diseminarea rezultatelor cercetării prin trimiterea spre publicare în reviste cotate ISI.

Articolele A2 și A3 din Anexa 1.

Pentru anul 2021, indicatorii de realizare ai proiectului „**Microparticule compozite nisip/polielectrolit cu capacitate ridicată de încărcare/eliberare de compuși anorganici/organici din ape poluate (POLYSAND)**”, sunt prezentați în Tabelul 1.

Tabelul 1. Indicatori de realizare ai proiectului, Etapa 2/2021

Nr. crt.	Indicatori de rezultat	Total Realizați	Total prevăzuți
1.	Articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI cu factor de impact	3	2
2.	Stagii de cercetare în străinătate	1	1
3.	Participări la conferințe naționale și internaționale	5	2
4.	Update pagină web a proiectului	1	1

Detalierea indicatorilor de realizare ai proiectului se pot regăsi pe site-ul proiectului „<https://icmpp.ro/projects/14/about.php?id=23>” și în Anexa 1.

NOTA:

Toate rezultatele cercetărilor științifice prezentate în acest raport reprezintă proprietatea intelectuală a echipei proiectului 521PED/2020 (POLYSAND) și sunt protejate de legislația națională și europeană în domeniu. Orice utilizare, reproducere, distribuire și modificare neautorizată, parțială sau integrală a acestor rezultate este strict interzisă fără acordul prealabil scris al autorilor/partenerilor care au participat în mod direct la derularea activităților de cercetare științifică.

**Director proiect,
Dr. Florin BUCATARIU**

Bucătariu F.

Anexa 1. Detalierea indicatorilor de realizare ai proiectului

A. Articole publicate în reviste cotate ISI

1. F. Bucatariu, C. Teodosiu, I. Morosanu, D. Fighir, R. Ciobanu, L-M. Petrila, M. Mihai, *An overview on composite sorbents based on polyelectrolytes used in advanced wastewater treatment*, *Polymers* **2021**, 13, 3963. (FI = 4,329, zona roșie, Q1). <https://doi.org/10.3390/polym13223963>
2. C.P. Musteret, I. Morosanu, R. Ciobanu, O. Plavan, A. Gherghel, M. Al-Refai, I. Roman, C. Teodosiu, *Assessment of Coagulation-Flocculation Process Efficiency for the Natural Organic Matter Removal in Drinking Water Treatment*, *Water* **2021**, 13, 3073 (FI = 3,103, zona galbenă, Q2). <https://doi.org/10.3390/w13213073>
3. F. Bucatariu, M.-M. Zaharia, L.-M. Petrila, F. Simon, M. Marcela, *Sand/polyethyleneimine composites. Formation, stability, and reusability in water treatment*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2021** (FI = 8,13, zona roșie, Q1) (in evaluare).

B. Participări la conferințe naționale și internaționale

1. F. Bucatariu, M. Zaharia, L. Petrila, M. Mihai, *Sand/polyelectrolyte composites with affinity for different water pollutants*; a XXXI-a editie a Congresului Internațional al Universității Apollonia, Iași, Romania, 01-03.03.2021;
2. C. Teodosiu, F. Bucatariu, D. Fighir, I. Morosanu, R. Ciobanu, C. Păduraru, M. Mihai, 2021, *Sustainable use of composite sorbents to remove emerging and priority pollutants in advanced wastewater treatment processes*, 11th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM 11), Muttentz, Elveția, 08-10.09.2021;
3. F. Bucatariu, M.-M. Zaharia, L.-M. Petrila, M.-A. Trofin, M. Mihai, *Synthesis and characterization of quartz sand/polyethyleneimine composite particles with application in water cleaning*, 11th International Conference on Environmental Engineering and management (ICEEM 11), Muttentz, Elveția, 08-10.09.2021;
4. M. Mihai, L.-M. Petrila, M.-A. Trofin, M.-M. Zaharia, F. Bucatariu, *Daisogel/(polycation/polyanion)_n composite microparticles with affinity for emerging pollutants*, 11th International Conference on Environmental Engineering and management (ICEEM 11), Muttentz, Elveția, 08-10.09.2021;
5. L.-M. Petrila, F. Bucatariu, M. Mihai, *Composite materials based on polyelectrolytes used as sorbents in batch and column studies*; ICMPP – open door to the future scientific communications of young researchers, MacroYouth'2021, 19.11.2021.

C. Stagiul de cercetare

1. Un stagiul de cercetare realizat de Dr. Florin Bucatariu în perioada 25.10.2021-07.11.2021 la Institutul Leibniz de Cercetare a Polimerilor, Dresda, Germania (Leibniz-Institut für Polymerforschung e.V. Dresden).

D. Website

S-a efectuat update-ul paginii: <https://icmpp.ro/projects/l4/about.php?id=23>