

Proiect PED
**Microparticule compozite nisip/polielectrolit cu
capacitate ridicată de încărcare/eliberare de compuși
anorganici/organici din ape poluate (*POLYSAND*)**

Cod proiect PN-III-P2-2.1-PED-2019-1996

Contract nr. 521PED/2020

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

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

Etapa de execuție nr. 3 (2022)

**Testarea și validarea la scară de laborator a
microparticulelor compozite nisip/polielectrolit**

Coordonator: Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni, ICMPP

Director proiect: CS III Dr. Florin BUCĂTARIU

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

Director partener: Prof. Dr. Ing. Carmen TEODOSIU

ETAPA 3. TESTAREA ȘI VALIDAREA LA SCARĂ DE LABORATOR A MICROPARTICULELOR COMPOZITE NISIP/POLIELECTROLIT

Activitate 3.1. Testarea fracțiilor de nisip modificate în încărcare/eliberare de poluanți organici dizolvați în soluții apoase monocomponent și multicomponent (studiu de literatură)

Activitate 3.2. Testarea fracțiilor de nisip modificate în încărcare/eliberare de ioni ai metalelor grele (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , As^{2+}) dizolvați în soluții apoase monocomponent și multicomponent

Activitate 3.3. Testarea fracțiilor de nisip modificate în încărcare/eliberare de amestecuri de poluanți organici/anorganici

Activitate 3.4. Scurt stagiu de cercetare

Activitate 3.5. Participare la manifestări științifice

Activitate 3.6. Optimizarea metodei instrumentale pentru analiza poluanților selectați

Activitate 3.7. Participare la manifestări științifice

Activitate 3.8. Diseminarea rezultatelor cercetării prin trimiterea spre publicare în reviste cotate ISI

REZUMATUL ETAPEI

Compozitele miez/înveliș pe bază de nisip și polietilenimina (PEI) ramificată, reticulate cu aldehidă glutarică (GA) la trei rapoarte molare aldehida:amină $[\text{CHO}]:[\text{NH}_2] = 1:10$; $1:5$ și $1:1$, au fost utilizate la reținerea de poluanți anorganici (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} și Mn^{2+}) și organici (verde de bromcrezol) în regim dinamic de sorbție pe coloană. Materialele compozite au conținut miez de nisip de diferite dimensiuni (F70, F100, F200, F355) și înveliș reticulat PEI- GA_n , unde n reprezintă raportul molar de reticulare. Experimentele de sorbție pe coloană au arătat că reținerea poluanților depinde de cantitatea de material organic în materialul compozit, cantitate ce depinde la rândul ei de dimensiunea miezului de nisip și gradul de reticulare al învelișului de PEI. Eficiența de reținere a poluanților testați a fost de aproximativ 100% în condiții necompetitive iar în condiții competitive materialul compozit s-a comportat ca un suport cromatografic. S-a demonstrat că materialele compozite de tip nisip/polielectrolit pot fi utilizate în cicluri multiple (> 10) atât la curățarea/epurarea apelor contaminate prin extracția poluanților în fază solidă, cât și ca suport cromatografic la separarea ionilor metalici de molecule organice ionizate dizolvate în medii apoase. Activitățile propuse pentru această etapă au fost realizate în totalitate și sunt prezentate în detaliu în acest raport.

A 3.1 Testarea fracțiilor de nisip modificate în încărcare/eliberare de poluanți organici dizolvați în soluții apoase monocomponent și multicomponent (studiu de literatură)

Compozitele organic/anorganice cu polielectroliti, ca parte activă a unui sorbent, sunt de un real interes în immobilizarea diferiților poluanți datorită numărului mare și variat de grupe funcționale (amină, imină, carboxilică, sulfonică, etc.) de pe suprafața solidă.^{1,2} Natura componentelor compozitului, densitatea de reticulare a materialului, arhitectura catenelor polielectrolitice influențează semnificativ cinetica și proprietățile procesului de sorbție. De aceea, în funcție de starea fizică a compozitului (formă, mărime, densitate), interacțiunile chimice poluant-centru activ dictează capacitatea de detecție a poluantului, immobilizarea, concentrarea în fază solidă și eliberarea ulterioară a poluantului pentru un nou ciclu de sorbție.^{3,4}

Scopul principal al studiilor publicate de grupul de cercetare în ultimii ani a fost reprezentat de obținerea rapidă de cantități mari de compozite organic/anorganice, cu capacități foarte bune de reținere a poluanților organici/anorganici din ape poluate.⁵ Compozitele polielectrolit/anorganice, cu arhitectură și compoziție chimică controlată la nivel nanometric, pot fi obținute prin: polimerizarea unui amestec de monomeri și particule coloidale, grefarea lanțurilor polimerice pe suprafața solidă anorganică sau depunerea monostrat sau multistrat de filme subțiri prin metoda strat-după-strat. Cei mai utilizați polielectroliti cationici în obținerea de compozite polielectrolitice sunt polietilenimina, polivinilamina, polialilamina deoarece conțin un număr foarte mare de grupe aminice care pot acționa ca liganzi în fixarea ionilor metalelor grele din ape poluate.

Luând în considerare literatura de specialitate din domeniu și în urma experimentelor de laborator în acest studiu s-a optat pentru obținerea de materiale compozite pe bază de nisip cu dimensiunea particulelor mai mici de 300 microni și polietilenimină (PEI) reticulată cu aldehydă glutarică (GA). Materiale sorbante au fost testate, în regim dinamic de sorbție pe coloană, la reținerea de ioni ai metalelor grele și molecule organice încărcate negativ.

¹ Bucatariu, F.; Ghiorghita, C.-A.; Zaharia, M.-M.; Schwarz, S.; Simon, F.; Mihai, M. Removal and separation of heavy metal ions from multicomponent simulated waters using silica/polyethyleneimine composite microparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 37585-37596 (2020)

² Yu, G.; Wang, X.; Liu, J.; Jiang, P.; You, S.; Ding, N.; Guo, Q.; Lin, F. Applications of nanomaterials for heavy metal removal from water and soil: A review, *Sustainability*, 13, 713 (2021)

³ Bucatariu, F.; Teodosiu, C.; Morosanu, I.; Fighir, D.; Ciobanu, R.; Petrila, L.-M.; Mihai, M. An overview on composite sorbents based on polyelectrolytes used in advanced wastewater treatment, *Polymers*, 13, 3963 (2021)

⁴ Morosanu, I.; Paduraru, C.; Bucatariu, F.; Fighir, D.; Mihai, M.; Teodosiu, C. Shaping polyelectrolyte composites for heavy metals adsorption from wastewater: experimental assessment and equilibrium studies, *J. Environ. Manag.*, 321, 115999 (2022)

⁵ Bucatariu, F.; Zaharia, M.-M.; Petrila, L.-M.; Simon, F.; Mihai, M. Sand/polyethyleneimine composite microparticles: eco-friendly, high selective and efficient heavy metal ion catchers, *Colloids Surf. A*, 649, 129540 (2022)

A 3.2 Testarea fracțiilor de nisip modificate în încărcare/eliberare de ioni ai metalelor grele (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , As^{2+}) dizolvați în soluții apoase monocomponent și multicomponent

Experimentul de sorbție pe coloană a Cu^{2+} dintr-o soluție apoasă poluată simulată ($C_{i,\text{Cu}^{2+}} = 11 \text{ mM}$), folosind diferite fracții de nisip, simple sau acoperite cu PEI reticulat cu GA (Fx/PEI-GA_n , x fiind dimensiunea medie a particulelor de nisip măsurată în microni și n raportul molar de reticulare aldehydă:amină $[\text{CHO}]:[\text{NH}_2] = 1:10$), este prezentat în Figura 1.

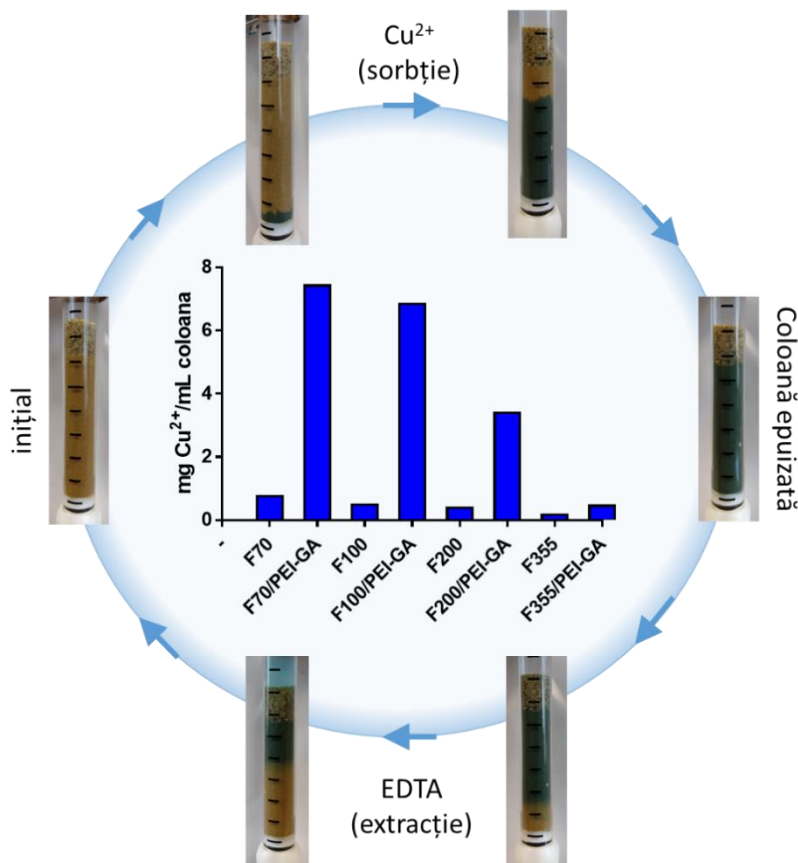


Figura 1. Cantitatea de Cu^{2+} reținută pe diferite fracții de nisip (Fx) și $\text{Fx/PEI-GA}_{0,1}$

Utilizând măsurătorile de spectrometrie optică de emisie în plasmă cuplată inductiv (ICP-OES) după fiecare efluent colectat (probe a câte 50 mL), pentru a determina eficiența de îndepărtare a Cu^{2+} de către fiecare fracție de nisip modificată, au fost observate două aspecte principale: (i) capacitatea dinamică de sorbție a fiecărei fracții de nisip compozit depinde de cantitatea de PEI-GA și (ii) se poate realiza extracția completă de Cu^{2+} din coloana epuizată folosind sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic (EDTANa_2). Pe baza experimentelor de sorbție în regim dinamic, s-a observat faptul că microparticulele compozite $\text{Fx/PEI-GA}_{0,1}$, cu grupări aminice active pe suprafață, au interacționat cu ionii de Cu^{2+} , probabil prin formare de legături coordinative. Din capacitățile maxime de sorbție calculate pentru fiecare fracție de nisip/polielectrolit, s-a observat faptul că materialul compozit obținut cu fracția cu

dimensiunea cea mai mică a particulelor (F70/PEI-GA_{0,1}) a prezentat cea mai mare capacitate de sorbție față de ionii Cu²⁺ (7,4 mg/mL), în timp ce fracția cu dimensiunile mai mari (F355/PEI-GA_{0,1}) a avut cea mai mică capacitate de sorbție (0,3 mg/mL) (Figura 8). Acest lucru a fost atribuit cantității mai mari de PEI depusă pe fracția cu dimensiuni mai mici, cantitate ce a interacționat ulterior cu ionii din soluția apoasă. De asemenea, din Figura 1 se poate observa faptul că sorbția Cu²⁺ pe compozitele F70/PEI-GA_{0,1} și F100/PEI-GA_{0,1} a crescut de aproximativ zece ori în comparație cu fracțiile de nisip simple F70 și F100. Perspectiva utilizării microparticulelor compozite în aplicații de sorbție pe coloane a condus la efectuarea de teste suplimentare ale compozitelor nisip/PEI-GA_{0,1} în mai multe cicluri de sorbție/desorbție (Figura 2).

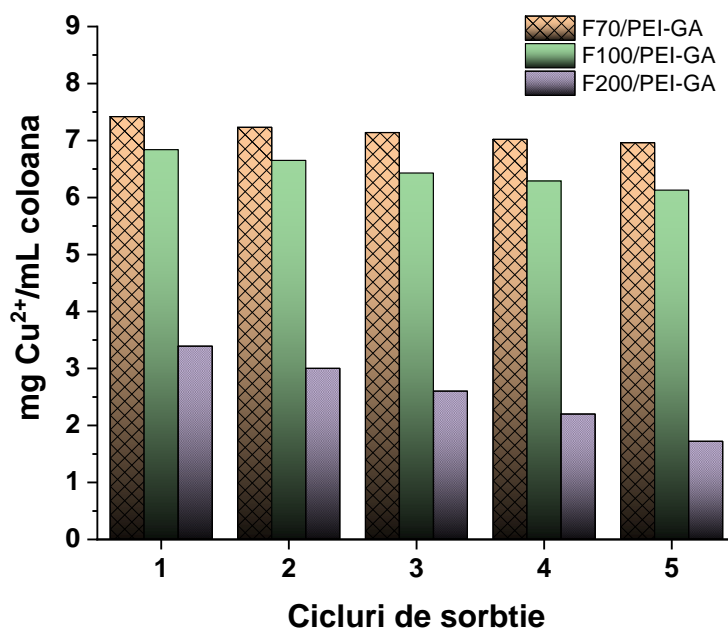


Figura 2. Cantitatea de Cu²⁺ reținută în cicluri multiple de sorbție pe trei tipuri de compozite Fx/PEI-GA_{0,1}

Microparticulele compozite F70/PEI-GA_{0,1}, F100/PEI-GA_{0,1} și F200/PEI-GA_{0,1} au prezentat diferite capacități maxime de sorbție față de ionii Cu²⁺ probabil în funcție de cantitatea de înveliș PEI-GA depusă pe suprafața solidă. Cantitățile maxime sorbite au scăzut după cinci cicluri de sorbție în următoarea ordine (Figura 2): 6,2% (F70/PEI-GA_{0,1}) < 10,4% (F100/PEI-GA_{0,1}) < 49,3% (F200/PEI-GA_{0,1}). Aceste rezultate, obținute în condiții dinamice, arată faptul că stabilitatea mecano-chimică a învelișului organic scade odată cu creșterea dimensiunii particulelor de nisip, cele mai bune rezultate obținându-se cu fracția cu cele mai mici dimensiuni.

Pentru a demonstra potențiala aplicație a compozitelor miez/înveliș pe bază de nisip și polielectroliti în procesele de curățare a apei și cromatografie, câte un ciclu complet de sorbție/desorbție a unor amestecuri echimolare de ioni ai metalelor grele formate din șase ioni (Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) și respectiv cinci ioni (cu excepția Cu²⁺) au fost studiate pe o coloană umplută cu F100/PEI-GA_{0,1} (Figura 3).

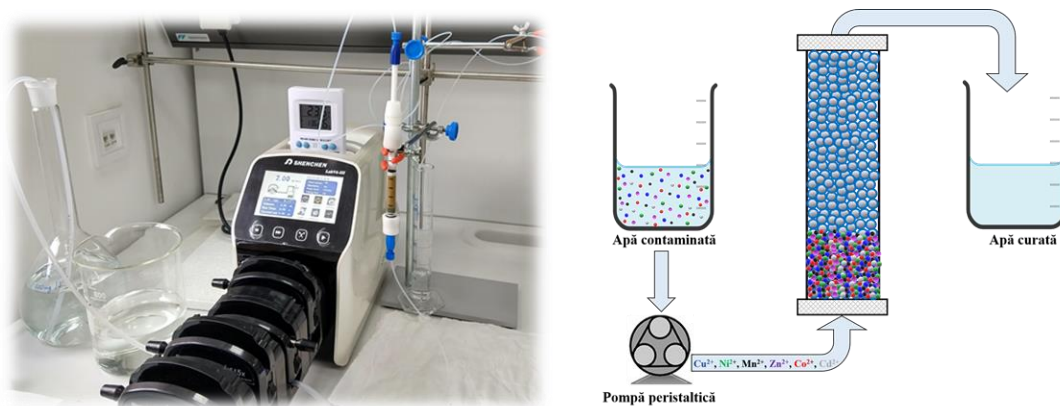


Figura 3. Instalația pentru evaluarea reținerii ionilor metalelor grele în regim dinamic.

Amestecul de soluție apoasă multicomponentă, echimolară (0,22 mM din fiecare ion metalic) a fost debitat ca influent în coloană (4,3 mL F100/PEI-GA_{0,1}) cu viteza de 0,5 mL/min (Figura 4).

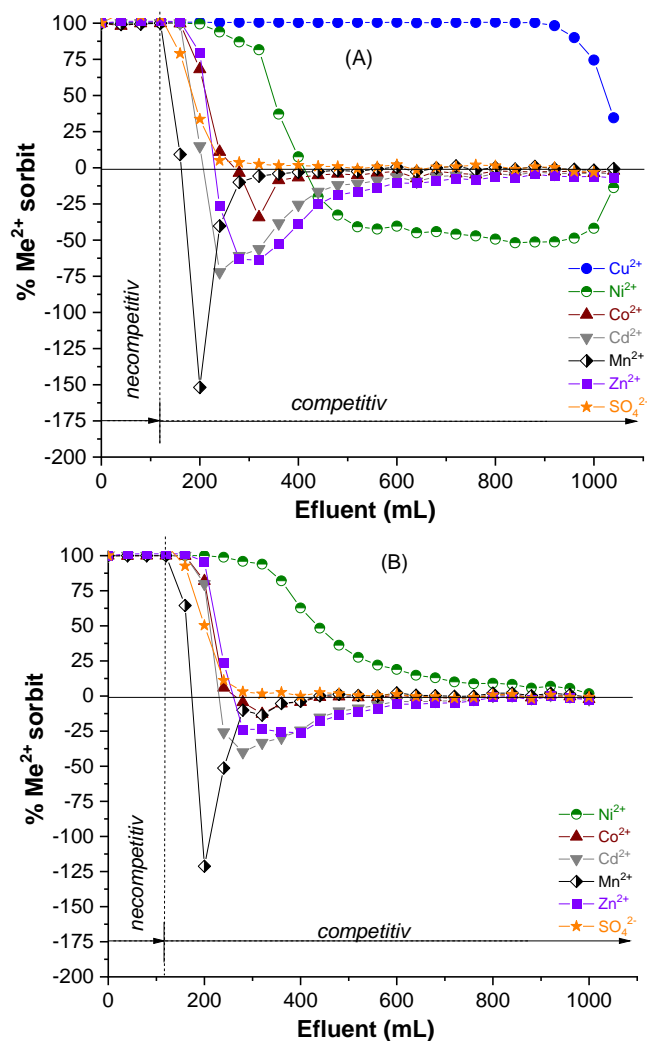


Figura 4. Sorbția în coloană a unui amestec de șase (A) și respectiv cinci (B) ioni metalici pe compozitul F100/PEI-GA_{0,1}

Sorbția dinamică pe coloană a fiecărui ion, conform experimentului descris în Figura 3, a demonstrat două aspecte majore: (i) toți ionii metalelor grele au fost reținuți complet în coloană în condiții necompetitive (primii 120 mL soluție) și (ii) sorbentul s-a comportat ca un suport cromatografic, unde Cu^{2+} (Figura 4A) și Ni^{2+} (Figura 4B) au fost componentele majore ce au rămas pe suprafața compozitului în coloana epuizată (condiții competitive). Competiția din interiorul coloanei este demonstrată de valorile negative ale sorbției tuturor ionilor metalelor grele, cu excepția ionului reținut. Pe baza afinității ridicate a Cu^{2+} față de lanțurile de PEI din învelișul compozitului, acest ion a dezlocuit toți ceilalți ioni sorbiți anterior pe compozitul F100/PEI-GA. Pe baza celor mai mici valori de sorbție (Figura 4A) s-a determinat următoarea serie de afinitate Me^{2+} -PEI: $\text{Mn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Când ionul de cupru lipsește din soluția inițială, se modifică seria de afinitate: $\text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ (Figura 4B). Bilanțul ionilor sulfat, care asigură electroneutralitatea în interiorul coloanei în timpul procesului de sorbție, demonstrează existența celor două regimuri în coloană. Pentru a determina limitele necompetitiv-competitiv în condiții reale de operare pe coloană, s-a calculat raportul molar dintre ionii metalelor grele ($[\text{Me}^{2+}]$) în soluție și grupele funcționale (GF) de pe suprafața compozitului ($[\text{Me}^{2+}]:[\text{GF}]$). Pe baza măsurătorilor ICP-OES și TG, acest raport este $[\text{Me}^{2+}]:[\text{GF}] = 22:1$ pentru soluția cu șase ioni și $[\text{Me}^{2+}]:[\text{GF}] = 26:1$, pentru soluția cu cinci ioni. Aceasta arată că, dacă acest raport este mai mare de 22 (respectiv 26) sunt condiții necompetitive pentru sorbție (adică există numeroase poziții libere pentru poluanți concurenți) iar dacă acest raport este mai mic de 22 (respectiv 26) apare concurența în interiorul coloanei. Pe baza acestor valori putem proiecta și extinde procesul dinamic de curățare a apei în coloane mai mari. După epuizarea coloanei, încărcată cu ioni de cupru sau nichel, materialul absorbant din coloană a fost tratat cu soluție de EDTANa_2 pentru a elimina toți ionii absorbiți din interiorul coloanei (Figura 5A și 5B).

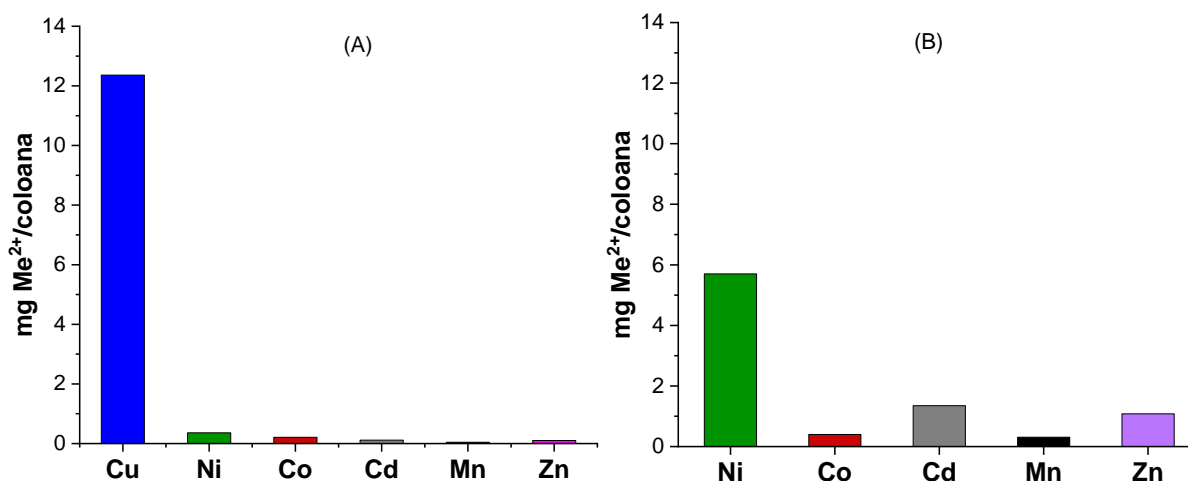


Figura 5. Desorbția ionilor metalelor grele din coloanele epuizate după trecerea unui litru de influent ce conține șase (A) și respectiv cinci (B) ioni.

Evaluarea coeficienților de selectivitate a fost efectuată pe baza concentrațiilor ionilor desorbiți din coloană și trecuți în Tabelul 1. Pentru a pregăti un nou ciclu de sorbție, compozitul F100/PEI-GA_{0,1} a fost activat cu NaOH 1 M.

Tabelul 1. Coeficienții de selectivitate ai F100/PEI-GA_{0,1} față de ionii de cupru și nichel sorbiți din amestecuri echimolare de șase și respectiv cinci ioni ai metalelor grele.

Coeficienți de selectivitate	Amestec de 6 ioni	Coeficienți de selectivitate	Amestec de 5 ioni
k_{Ni}^{Cu}	34,3		-
k_{Co}^{Cu}	58,8	k_{Co}^{Ni}	14,2
k_{Cd}^{Cu}	106,5	k_{Cd}^{Ni}	4,2
k_{Mn}^{Cu}	287,4	k_{Mn}^{Ni}	18,0
k_{Zn}^{Cu}	121,1	k_{Zn}^{Ni}	5,3

Compozitul F100/PEI-GA_{0,1} a prezentat valori mai mari de selectivitate pentru ionii Cu²⁺ comparativ cu al doilea competitor, care este Ni²⁺, ilustrând afinitatea mult mai mare a PEI față de ionii Cu²⁺. Valorile ridicate de selectivitate pentru ionii Cu²⁺ în amestecul cu alți cinci ioni au demonstrat eficiența ridicată a compozitului pentru separarea cuprului în comparație cu alte tipuri de materiale sorbante raportate în literatură. În cercetările noastre anterioare, rezultate similare au fost obținute folosind o metodă de depunere strat cu strat (LbL) pe un suport anorganic scump.⁶ Prin comparație, în acest studiu s-au modificat atât procedura de depunere a părții organice (coacervare rapidă a polielectrolitilor), cât și suportul anorganic (microparticule de nisip). Astfel, chiar dacă s-a obținut o capacitate de sorbție a compozitelor de nisip față de ionii metalelor grele, raportată la volumul de material de aproximativ jumătate față de cea raportată anterior, costul compozitului nisip/PEI este de aproximativ 100 de ori mai mic decât cel al compozitului strat-după-strat depus pe microparticule de Daisogel (în ambele cazuri s-au utilizat aceleași cantități de polielectroliti). În concluzie, același volum de sorbent de tip miez/înveliș ar putea fi obținut mult mai rapid și mai ieftin prin înlocuirea atât a strategiei de depunere, cât și a miezului anorganic, cu unul mult mai ieftin, accesibil și cu amprenta de carbon minimă.

A3.3 Testarea fracțiilor de nisip modificate în încărcare/eliberare de amestecuri de poluanți organici/anorganici

Pentru a testa versatilitatea și accesibilitatea grupărilor funcționale de pe suprafața compozitelor nisip/polielectroliti față de ioni mici, cum ar fi Cu²⁺, sau molecule organice, cum ar fi un colorant anionic (verde de bromcresol, BCG), s-au efectuat experimente în condiții dinamice pe coloană, atât în mod continuu cât și discontinuu. În primul experiment de determinare a caracteristicilor materialului de umplutura, a fost evaluată capacitatea maximă de sorbție a compozitelor Fx/PEI-GA_n la trei rapoarte molare

⁶ Bucatariu, F.; Schwarz, D.; Zaharia, M.; Steinbach, C.; Ghiorghita, C.-A.; Schwarz, S.; Mihai, M. Nanostructured polymer composites for selective heavy metal ion sorption, *Colloids Surf. A*, 603, 125211 (2020).

aldehida:amină [CHO]:[NH₂], n= 1:10; 1:5 și 1:1, față de ionii de Cu²⁺ dizolvați în soluție apoasă (C_{Cu²⁺} = 100 mg/L) (Figura 6).

Cantitatea maximă absorbită de Cu²⁺ a fost atinsă de compozitul F70/PEI-GA_{0.1} și F100/PEI-GA_{0.1}, compozitele cu cel mai mic grad de reticulare și astfel cel mare grad de umflare și cu dimensiunea miezului cea mai mică. Astfel, aceste compozite miez/înveliș cu grad scăzut de reticulare și dimensiune redusă a miezului prezintă o suprafață mare cu grupări funcționale mult mai accesibile reținerii cuprului. Capacitatea de reținere față de Cu²⁺ a compozitelor cu miez cu dimensiune mică (F70 și F100) scade odată cu creșterea gradului de reticulare datorită difuziei mai lente a ionilor prin catenele mai dense de polielectroliti. În cazul compozitelor cu dimensiuni mari ale miezului (F200 și F355), capacitatea de reținere crește odată cu gradul de reticulare datorită cantității mai mari de înveliș care este dispusă pe suprafața nisipului la un grad mai mare de reticulare.

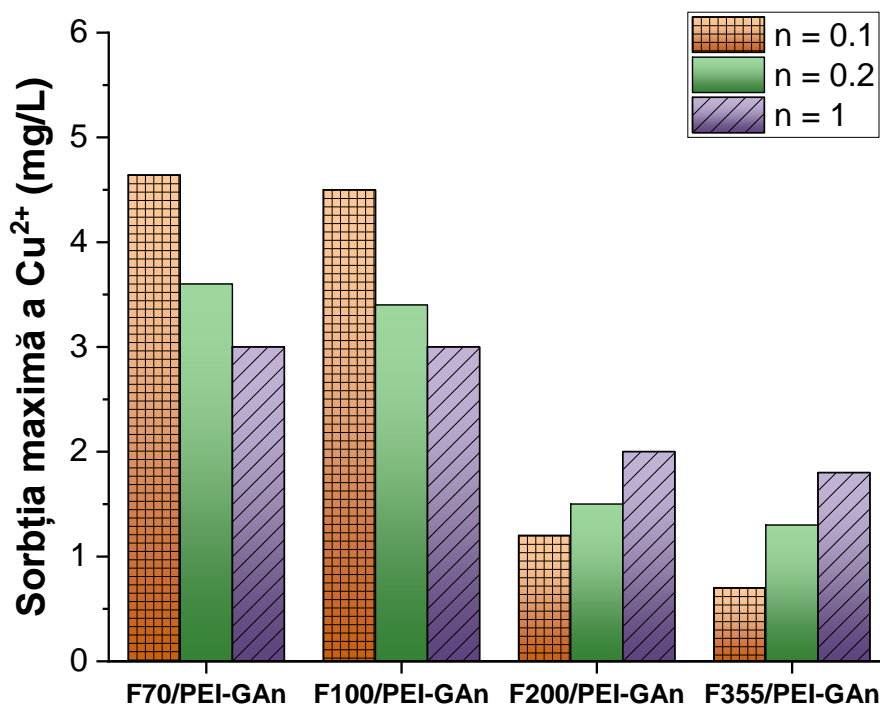


Figura 6. Cantitatea maximă de Cu²⁺ reținută în condiții dinamice (C_{Cu²⁺} = 100 mg/L, Debit = 2 mL/min, mod continuu) pe diferite fracții de nisip modificat Fx/PEI-GA_n

După cum s-a demonstrat anterior în testele de stabilitate și măsurători XPS, compozitele cu miezuri mari pierd mai multe straturi organice la un grad scăzut de reticulare în comparație cu alte compozite.⁷ Datele experimentale obținute în experimentul de sorbție a Cu²⁺ pe coloană dintr-o soluție apoasă simulată (C_i = 100 mg/L) sunt reprezentate în Figura 7. Utilizând o pompă peristaltică, soluția apoasă a fost introdusă în coloana cromatografică (1,4 mL g sorbent) cu un debit de 2,0 mL/min.

⁷ Petrila, L.-M.; Bucatariu, F.; Mihai, M.; Teodosiu, T. Polyelectrolyte multilayers: an overview on fabrication, properties, and biomedical and environmental applications, *Materials*, 14, 4152 (2021).

Măsurătorile UV-Vis ale efluentului au demonstrat eficiența de îndepărtare a Cu^{2+} din soluția apoasă prin microparticulele compozite.

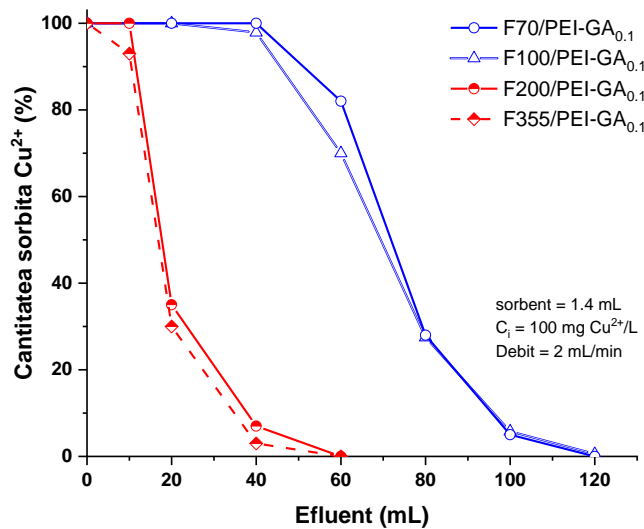


Figura 7. Cantitatea sorbită de Cu^{2+} pe suprafața compozitelor de nisip cu grad mic de reticulare ($[\text{CHO}]:[\text{amină}] = 0, 1$).

În timpul experimentelor dinamice de sorbție au fost identificate două aspecte principale: (i) eficiența și capacitatea maximă a fiecărui compozit depind de cantitatea organică din înveliș și, (ii) extracția ridicată de Cu^{2+} și regenerarea rapidă a coloanei după fiecare test de sorbție. Eficiența de retenție a atins ~100% pentru prima soluție (40 mL) în cazul compozitului cu miezul cel mai mic (F70 și F100). Celelalte compozite au înregistrat o scădere a eficienței după 10 mL de influent datorită cantității mici de înveliș, care rămâne după tratamentul acido-bazic puternic. Timpul de străpungere (t_b), care reprezintă timpul în care concentrația efluentului (C_e), a atins 5% față de concentrația inițială, crește în ordinea F355/PEI-GA_{0,1} (4 min) < F200/PEI-GA_{0,1} (6 min) < F100/PEI-GA_{0,1} (23 min) < F70/PEI-GA_{0,1} (25 min). S-a observat că t_b depinde cantitativ de partea organică depusă pe compozitul de nisip miez/înveliș. Momentul când C_e atinge 95% din concentrația de coincide cu timpul de epuizare (t_e) a coloanei, care a crescut în aceeași ordine: F355/PEI-GA_{0,1} (19 min) < F200/PEI-GA_{0,1} (21 min) < F100/PEI-GA_{0,1} (50 min) = F70/PEI-GA_{0,1} (50 min). Acest fapt confirmă, încă o dată, faptul că sorbtia maximă depinde de cantitatea de înveliș organic al fiecărui compozit. Curbele experimentale de străpungere ale compozitelor F70/PEI-GA_{0,1}, F100/PEI-GA_{0,1}, F200/PEI-GA_{0,1} și F355/PEI-GA_{0,1} au fost fitate prin regresie liniară utilizând modelele Thomas și Yoon-Nelson (Figura 8).

Modelul Thomas este descris de următoarea ecuație liniară:

$$\ln(C_i/C_e - 1) = (k_{TH} \cdot q_{max} \cdot m)/Q - k_{TH} \cdot C_i \cdot t \quad (1)$$

unde, C_i ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) = concentrație influent, C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) = concentrație efluent, k_{TH} = constanta Thomas ($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) = capacitatea de sorbție, m = cantitatea de sorbent, și Q ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) = debit.

Forma liniară a modelului Yoon-Nelson este descrisă de ecuația (2):

$$\ln[C_e/(C_i - C_e)] = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN} \quad (2)$$

unde k_{YN} (1/min) – constanta de viteză și τ (min) – timpul necesar de străpungere a 50% din sorbent.

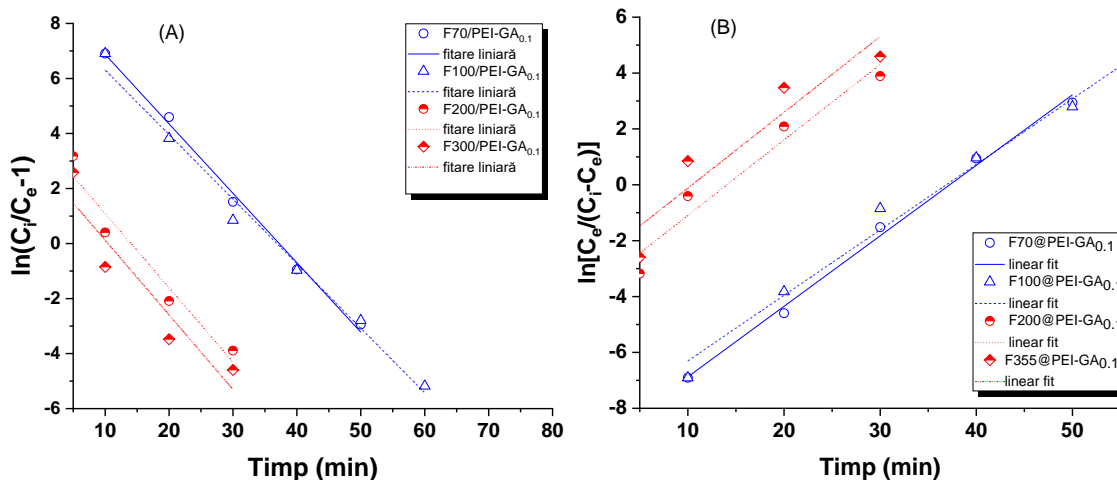


Figura 8. Fitarea liniară a modelelor Thomas (A) și Yoon-Nelson (B) pentru compozitele pe bază de nisip cu mărimi diferite ale miezului și același grad de reticulare ([CHO]:[amină] = 1:10 = x).

Constantele k_{YN} și τ au fost calculate pe baza fitării liniare a datelor experimentale. Toți parametrii, calculați cu ecuațiile (1) și (2) sunt prezentați în Tabelul 2.

Tabel 2. Parametrii sorbției Cu^{2+} pe diferite compozite calculați din modelele Thomas și Yoon-Nelson.

Sorbent	Model Thomas			Model Yoon-Nelson		
	k_{TH} ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)	q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	k_{YN} ($1 \cdot \text{min}^{-1}$)	τ (min)	R^2
F70/PEI-GA _{0.1}	2,5	3,35	0,9954	0,25	38	0,9954
F100/PEI-GA _{0.1}	2,3	3,35	0,9880	0,23	38	0,9881
F200/PEI-GA _{0.1}	2,7	1,25	0,9499	0,27	14	0,9499
F355/PEI-GA _{0.1}	2,7	1,01	0,8871	0,27	11	0,8871

Valorile pentru R^2 situate între 0,8871 și 0,9954 au demonstrat o fitare bună a datelor experimentale. Constanta k_{YN} explică caracteristicile de difuzie ale zonei de transfer de masă (MTZ), definite ca eficiența compozitului ca lungimea zonei de sorbție în coloana cromatografică. MTZ a fost calculat cu ecuația (3):

$$\text{MTZ} = Z \cdot (1 - t_b/t_e) \quad (3)$$

unde Z este adâncimea totală a sorbentului în coloană (40 mm).

Diferențele dintre MTZ pentru compozitele cu miez mic (20 mm pentru F70/PEI-GA_{0.1} și 18,4 mm pentru F100/PEI-GA_{0.1}) și MTZ pentru compozitele cu miez mare (11 și 8

mm pentru F200/PEI-GA_{0.1} și respectiv F355/PEI-GA_{0.1}) au demonstrat faptul că procesul de difuzie a Cu²⁺ este mai pronunțat pentru compozitul cu cantitate mai mare de înveliș. Acest fapt a fost confirmat, de asemenea, de constanta Thomas care este mai mică pentru compozitele cu nuclee mai mici (Tabelul 2).

Pentru a investiga în continuare procesul de difuzie care are loc în învelișul reticulat al fiecărui compozit, s-a studiat eficiența și capacitatea maximă de sorbție folosind același miez (F100), dar cu învelișul reticulat la două valori ($x = 0,1$, slab reticulat și $x = 1$, reticulat puternic) (Figura 9).

Folosind sorbția dinamică a Cu²⁺ dintr-o soluție diluată (2 mg/L), cu pauze de 12 ore (mod discontinuu), s-a arătat că microparticulele compozite cu grad de reticulare mai mare au avut o eficiență mai mică (400 mL soluție curățată) dar timp de epuizare ceva mai mare (după 3700 mL), în comparație cu același compozit cu un grad mai scăzut de reticulare, dar care curăță 1200 mL soluție.

Acest fapt ar putea fi explicat prin difuzia mai rapidă a ionilor de Cu²⁺ prin lanțurile polielectrolitice reorganizate atunci când presiunea hidrodinamică a fost suprimată în timpul celor 12 ore de pauză. După fiecare pauză, ambele compozite au prezentat o capacitate de sorbție mai mare față de ziua precedentă.

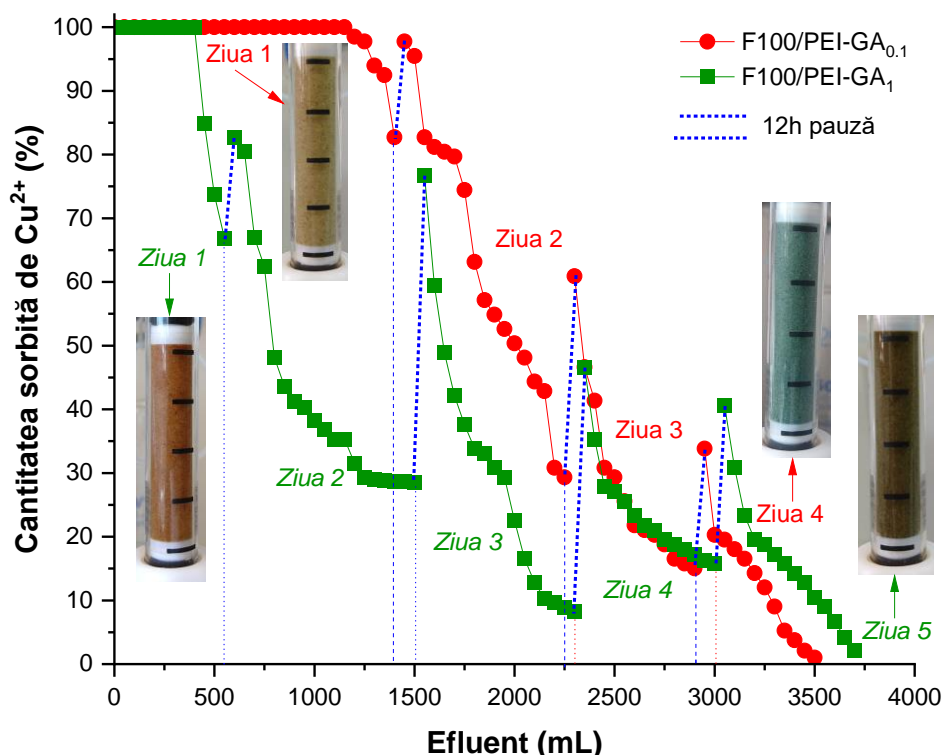


Figura 9. Cantitatea de Cu^{2+} dintr-o soluție inițială de 2 mg/L sorbită pe compozitele F100/PEI-GA_{0.1} și F100/PEI-GA₁ în regim dinamic discontinuu.

Pentru a arăta utilizarea potențială a compozitelor miez/înveliș în procesele de tratare a apei, a fost investigat un ciclu complet de sorbție/desorbție a ionilor de Cu^{2+} și colorant BCG într-o coloană umplută cu F100/PEI-GA_{0.2} (Figura 10).

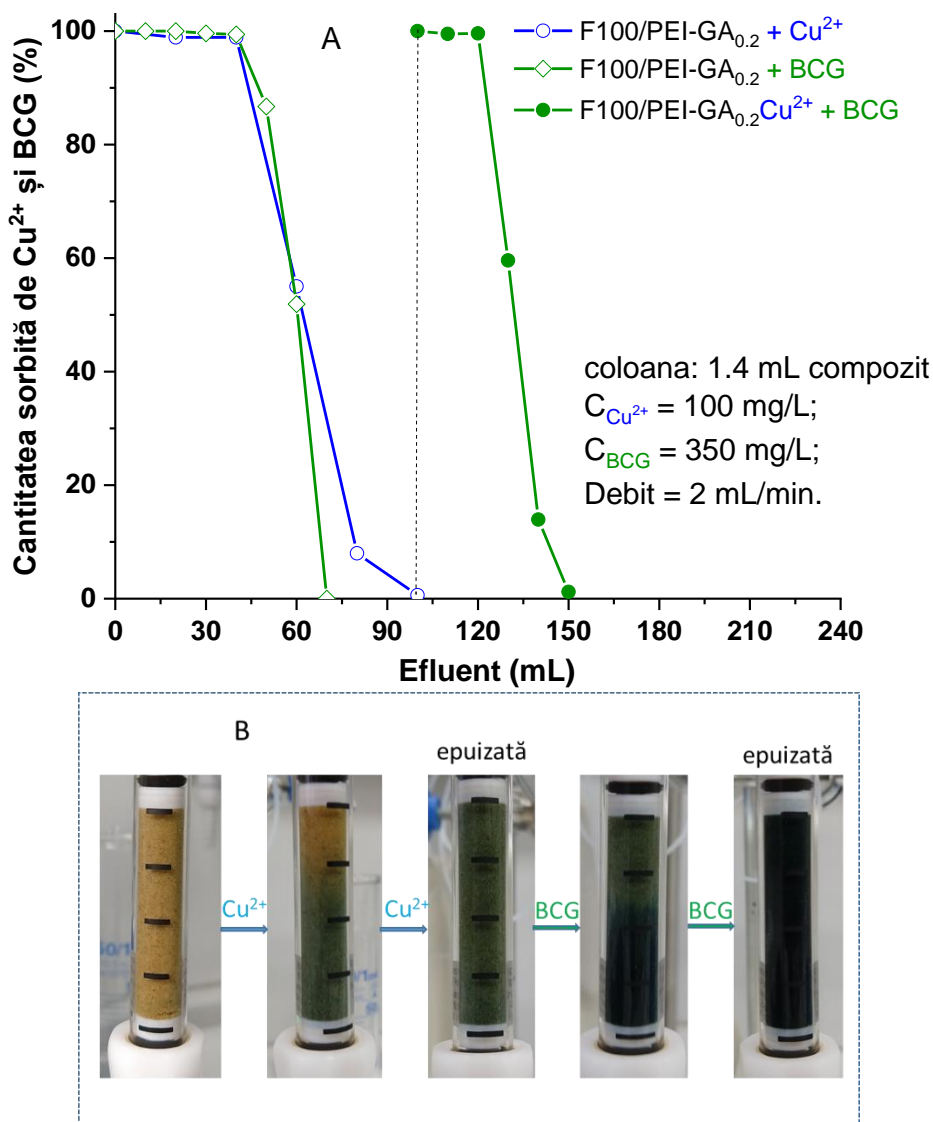


Figura 10. Eficiența sorbției ionilor de Cu^{2+} și colorantului BCG pe compozitul F100/PEI-GA_{0.2} din influent monocomponent în experimente independente (simboluri goale) și consecutive (simboluri pline) (A), unde BCG a fost adsorbit pe coloana epuizată în Cu^{2+} (B).

În două experimente independente de sorbție pe coloană a Cu^{2+} și BCG pe F100/PEI-GA_{0.2} s-a demonstrat faptul că ambele tipuri de poluanți model au fost reținuți aproape 100% în interiorul coloanei, cantitatea maximă absorbită fiind de aproximativ 4, respectiv 15 mg/mL coloană pentru Cu^{2+} , respectiv BCG. Ionii de Cu^{2+} au interacționat în interiorul învelișului reticulat al compozitului cu grupările funcționale active ale PEI prin formarea de legături coordinative, în timp ce molecula de colorant BCG, ce conține în structură grupări sulfonat, a interacționat electrostatic în principal cu grupările

aminice protonate de pe suprafața compozitului. De asemenea, legătura de hidrogen, interacțiunile π și cele hidrofobe, ca forțe secundare, pot favoriza reținerea colorantului. S-a observat faptul că în final coloana epuizată, încărcată cu ioni de Cu^{2+} reține în continuare moleculele BCG (Figura 10, pătrate pline), cantitatea sorbită în acest caz fiind de 10 mg BCG/mL coloană, ceea ce reprezintă aproximativ 75% din cantitatea sorbită pe coloană din compusul din soluția de plecare. Molecula de BCG poate fi reținută pe compozitul F100/PEI-GA_{0.2} saturat în cupru, prin forțe de atracție Cu^{2+} /sulfonat, unde sulfonatul ar putea înlocui anionul sulfat în sfera de coordinare a Cu^{2+} imobilizat. Mai mult, BCG poate interacționa de asemenea cu învelișul polimeric al compozitului prin același echilibru de forțe: electrostatice, legătură de hidrogen, interacțiuni π , hidrofobe. Sorpția dinamică a fiecărui poluant în sorbția dinamică independentă sau consecutivă, prezentată în Figura 10B, a demonstrat două aspecte majore: (i) toate speciile de poluanți au fost reținute în totalitate de compozit în condiții necompetitive, în primii 40 mL de efluent și (ii) nu există concurență între Cu^{2+} și BCG pentru centrele active ale compozitului, Cu^{2+} fiind legat prin coordinare în timp ce BCG este legat electrostatic/hidrofob.

Pentru a investiga tăria interacțiunilor ce se pot stabili între poluant și compozit, au fost efectuate studii de desorbție a ionilor de Cu^{2+} cu soluție apoasă de EDTANa₂ și BCG cu soluție de NaOH (1 M) (Figura 11).

Pentru a determina limitele dintre interacțiunile coordinative și electrostatice, desorbția individuală și consecutivă a Cu^{2+} și BCG a fost evaluată folosind coloane epuizate (F100/PEI-GA_{0.2}/ Cu^{2+} , F100/PEI-GA_{0.2}/BCG și F100/PEI-GA_{0.2}/ Cu^{2+} /BCG). Coloana epuizată, încărcată cu Cu^{2+} , a fost tratată cu soluție EDTANa₂ (0,01 M) pentru a elimina ionii absorbiți din interiorul compozitului F100/PEI-GA_{0.2}/ Cu^{2+} (Figura 11, cercuri goale) și s-a evaluat cantitatea desorbită (92% din cantitatea absorbită). Aceași procedură a fost efectuată cu coloana încărcată complet cu BCG, cantitatea desorbită (în mediu bazic) fiind de 93% din cantitatea absorbită de BCG. Procesul de desorbție a componentelor individuale din coloanele epuizate a avut un succes mai mare de 90%.

Coloana încărcată cu Cu^{2+} și BCG a prezentat același comportament doar cu o singură condiție, Cu^{2+} să fie primul poluant extras din coloana epuizată (F100/PEI-GA_{0.2}/ Cu^{2+} /BCG). Altfel, dacă BCG a fost extras în prezența Cu^{2+} , s-a observat un consum de zece ori mai mare de NaOH (Figura 10, cercuri pline). Acest fapt demonstrează existența interacțiunilor puternice dintre moleculele de BCG și ionii Cu^{2+} , pe lângă forțele electrostatice dintre BCG și lanțurile de PEI în interiorul învelișului reticulat al compozitului. Acest tip de interacțiune puternică BCG- Cu^{2+} ar putea fi atribuit înlocuirii ionilor de sulfat în sfera de coordinare a complexului PEI- Cu^{2+} / SO_4^{2-} . Respectând ordinea eluenților, EDTANa₂ urmat de NaOH, ambele tipuri de poluanți au putut fi îndepărtați cu succes din coloană. Un nou ciclu de sorbție/desorbție poate începe numai după regenerarea compozitului F100/PEI-GA_{0.2} cu soluție apoasă de HCl și NaOH (1 M).

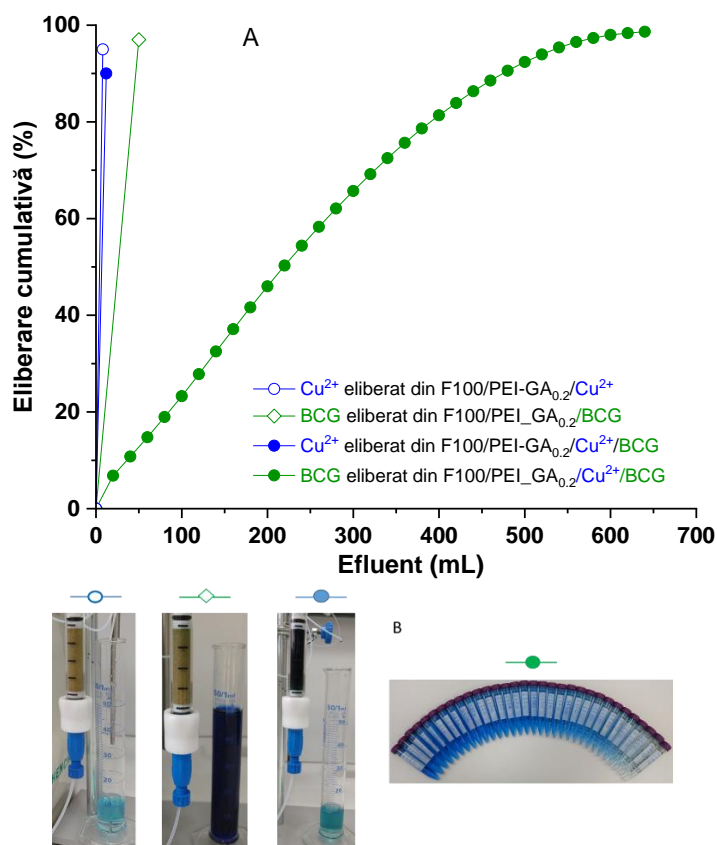


Figura 11. Eficiența desorbției ionilor de Cu^{2+} și colorant BCG de pe compozitul F100/PEI-GA_{0.2} încărcat cu un singur poluant (simboluri goale) și doi poluanți (simboluri pline) (A) evaluată în condiții dinamice pe coloană (B)

A3.4 Scurt stagiu de cercetare

Stagiu de cercetare realizat de Dr. Florin Bucatariu în perioada 01.08.2022-14.08.2022 la Institutul Leibniz de Cercetare a Polimerilor, Dresda, Germania (Leibniz-Institut für Polymerforschung e.V. Dresden).

A 3.5 Participare la manifestări științifice

1. **F. Bucatariu, L.-M. Petrila, M.-M. Zaharia, M. Mihai**, *Core-shell polyelectrolyte composites with versatile properties in pollutants removal from contaminated waters*; a XXXII-a editie a Congresului Internațional al Universității Apollonia (Pregătim viitorul promovând excelența) Iași, România, 28.02.-02.03.2022 (Comunicare orală).
2. **L.-M. Petrila, F. Bucatariu, M. Mihai**, *Composite materials employed in the removal of emerging pollutants from contaminated waters*; 12th International Conference on Materials Science and Engineering – BraMat 2022, Brașov, România, 09-12.03.2022 (Comunicare orală).
3. **L.-M. Petrila, F. Bucatariu, M. Mihai**, *Composite materials with immobilized pepsin for water cleaning*; Exploratory workshop Next-Chem Innovative Cross-Sectoral Technologies, Editia a IV-a, București, România, 19-20.05.2022 (Comunicare orală).

A 3.6 Optimizarea metodei instrumentale pentru analiza poluanților selectați

Concentrațiile poluanților din soluții apoase (influent și eluent) au fost determinate cu ajutorul măsurătorilor UV-Vis și ICP-OES (Inductive coupled plasma – optical emission spectroscopy). Concentrațiile ionilor de Cu^{2+} din soluții diluate/concentrate și colorantul BCG au fost determinate din curbele UV-Vis de calibrare determinate experimental (Figura 12). Pentru amplificarea semnalului în cazul ionilor de Cu^{2+} s-a folosit o soluție concentrată de PEI.

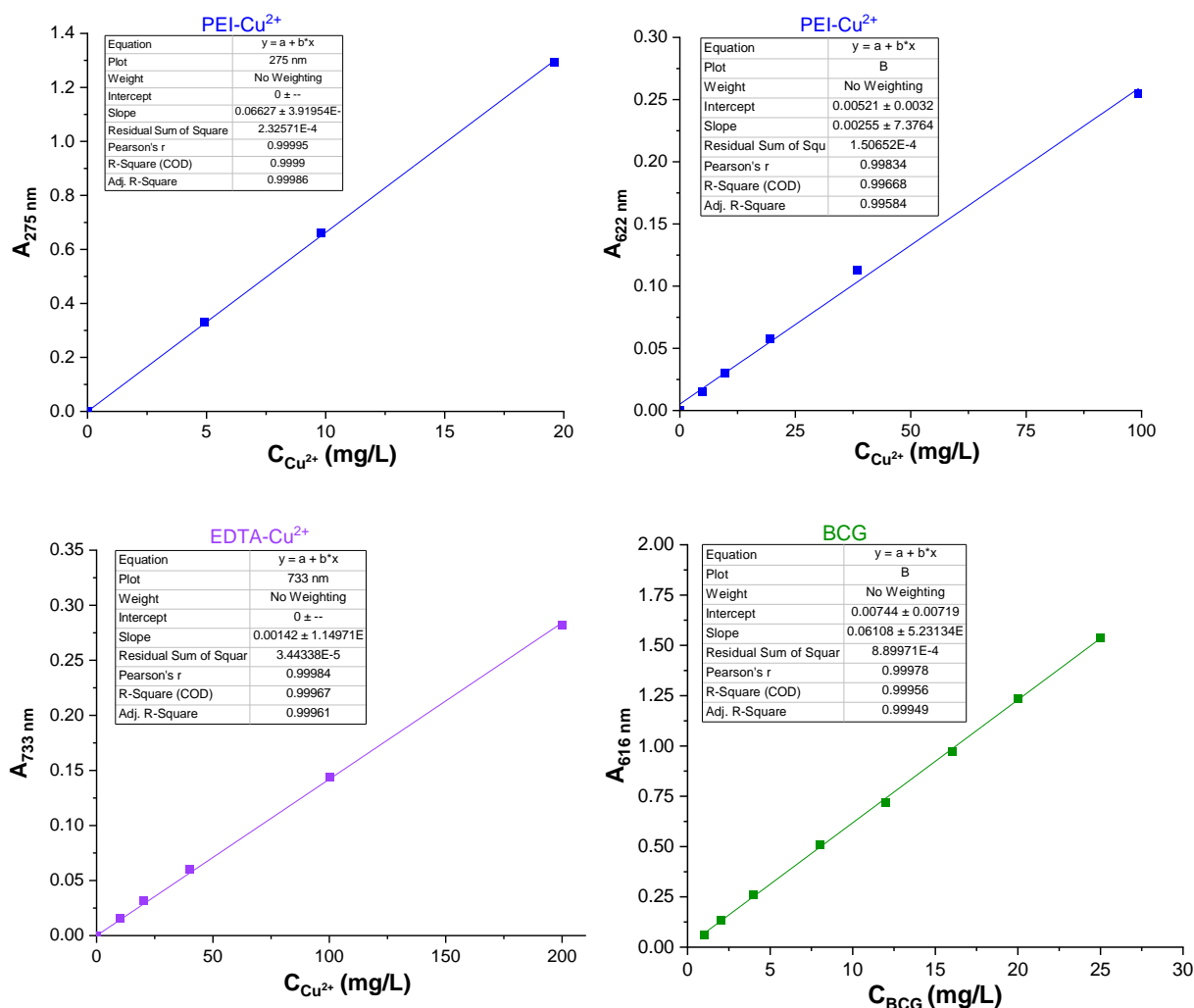


Figura 12. Curbele de calibrare utilizate la determinarea concentrațiilor ionilor de Cu^{2+} din soluții diluate/concentrate (complex de PEI- Cu^{2+}) și a colorantului BCG

Cealți ioni ai metalelor grele (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) au fost analizați prin ICP-OES (iCAP 7400 Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Curbele de calibrare s-au realizat folosind soluții standard pentru fiecare element (10 mg Co^{2+} /L; 10 mg Ni^{2+} /L; 10 mg Cd^{2+} /L; 10 mg Mn^{2+} /L; 10 mg Zn^{2+} /L). Procentul ionilor sorbiți în coloană a fost determinat cu ajutorul ecuației 4:

$$(\%) \text{ sorbție} = 100 \cdot (C_i - C_e) / C_i \quad (4)$$

unde C_i = concentrația inițială a ionilor în influent (mg/L); C_e = concentrația ionilor în eluent (mg/L).

A3.7 Participare la manifestări științifice

1. **C. Musteret, I. Morosanu, O. Plavan, A. Gherghel, I. Roman, C. Teodosiu**, *Coagulation-flocculation efficiency to remove manganese and natural organic matter for drinking water treatment*; 6th International Conference on Chemical Engineering (ICCE 2022), Iasi, România, 05-07.10.2022 (Poster).
2. **M. Mihai**, *Polyelectrolyte-based architectures for targeted applications in water cleaning and medicine*; 20th Symposium POLYMERS 2022, Velingrad, Bulgaria, 05–08.07.2022 (Conferință).
3. **M. Mihai**, *Polyelectrolytes in multicomponent systems. application in water cleaning and medicine*; A XXXVI-a Conferință Națională de Chimie – CNChim-2022, Călimănești-Căciulata, România, 04-07.10.2022 (Conferință plenară).
4. **M. Mihai**, *(Multi)functional ionic polymers. synthesis, materials design, application*, 14th Edition of the Symposium with International Participation - New Trends and Strategies in the Chemistry of Advanced Materials with Relevance in Biological Systems, Technique and Environmental Protection, Timișoara, România, 20-21.10.2022.

A 3.8 Diseminarea rezultatelor cercetării prin trimiterea spre publicare în reviste cotate ISI

Articole trimise/publicate în reviste cotate ISI

1. M. V. Dinu, I. Humelnicu, **C. A. Ghiorghita**, D. Humelnicu, *Aminopolycarboxylic Acids-Functionalized Chitosan-Based Composite Cryogels as Valuable Heavy Metal Ions Sorbents: Fixed-Bed Column Studies and Theoretical Analysis*, *Gels* **2022**, 8, 221. <https://doi.org/10.3390/gels8040221> (FI = 4.432, zona rosie, Q1)
2. **F. Bucatariu, M.-M. Zaharia, L.-M. Petrila, F. Simon, M. Mihai**, *Sand/polyethyleneimine composite microparticles: Eco-friendly, high selective and efficient heavy metal ion catchers*, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2022**, 649, 129540. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129540> (FI = 5.518, zona galbenă, Q2)
3. **F. Bucatariu, L.-M. Petrila, M.-M. Zaharia, F. Simon, M. Mihai**, *Sand/polyethyleneimine composites: Influence of sand size and shell cross-linking degree onto pollutants sorption/desorption properties*, *Water* **2022**, trimisă pe data de 26.10.2022. (FI = 3,530, zona galbenă, Q2)

Articole publicate în reviste necotate ISI

1. **L.-M. Petrila, V. R. Gradinaru, F. Bucatariu, M. Mihai**. *Polymer/Enzyme Composite Materials – Versatile Catalysts with Multiple Applications*, *Chemistry-Switzerland* **2022**, 4, 1312-1338. <https://doi.org/10.3390/chemistry4040087>

Articole publicate în reviste BDI

1. R. Ciobanu, **M. Mihai, C. Teodosiu**. *An overview of natural organic matter removal by coagulation in drinking water treatment*, *Bul. Inst. Polit. Iași* **2022**, Vol. 68 (72), Nr. 4 (lucrare acceptată).

Pentru anul 2022, indicatorii de realizare ai proiectului „**Microparticule compozite nisip/polielectrolit cu capacitate ridicata de încărcare/eliberare de compusi anorganici/organici din ape poluate (POLYSAND)**”, sunt prezentați în Tabelul 3.

Tabelul 3. Centralizarea indicatorilor de realizare ai proiectului pentru Etapa 3

Nr. crt.	Indicatori de rezultat	Prevăzuți	Realizați
1	Lucrări științifice trimise spre publicare	1	5
2	Stagii scurte de cercetare	1	1
3	Participare la manifestări științifice	2	7
4	Tehnologie validată	1	1
5	Cerere de brevet	1	1
6	Update pagină web a proiectului	1	1

Detalierea indicatorilor de realizare ai proiectului se poate regăsi pe site-ul proiectului (<https://icmpp.ro/projects/l4/about.php?id=23>) și în Anexa 1.

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 care au participat în mod direct la derularea activităților de cercetare științifică.

26/10/2022

Director proiect,
Dr. Florin BUCĂTARIU
Bucătariu F.

Anexa 1.

Centralizarea indicatorilor de realizare ai proiectului - Etapa 3

A. Lucrări științifice trimise spre publicare

Articole trimise/publicate în reviste cotate ISI

1. M. V. Dinu, I. Humelnicu, **C. A. Ghiorghita**, D. Humelnicu, *Aminopolycarboxylic Acids-Functionalized Chitosan-Based Composite Cryogels as Valuable Heavy Metal Ions Sorbents: Fixed-Bed Column Studies and Theoretical Analysis*, Gels **2022**, 8, 221. <https://doi.org/10.3390/gels8040221> (FI = 4.432, zona rosie, Q1)
2. **F. Bucatariu**, **M.-M. Zaharia**, **L.-M. Petrila**, F. Simon, **M. Mihai**, *Sand/polyethyleneimine composite microparticles: Eco-friendly, high selective and efficient heavy metal ion catchers*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. **2022**, 649, 129540. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129540> (FI = 5.518, zona galbenă, Q2)
3. **F. Bucatariu**, **L.-M. Petrila**, **M.-M. Zaharia**, F. Simon, **M. Mihai**, *Sand/polyethyleneimine composites: Influence of sand size and shell cross-linking degree onto pollutants sorption/desorption properties*, Water **2022**, trimisă pe data de 26.10.2022. (FI = 3,530, zona galbenă, Q2)

Articole publicate în reviste necotate ISI

1. **L.-M. Petrila**, V. R. Gradinaru, **F. Bucatariu**, **M. Mihai**. *Polymer/Enzyme Composite Materials – Versatile Catalysts with Multiple Applications*, Chemistry-Switzerland **2022**, 4, 1312-1338. <https://doi.org/10.3390/chemistry4040087>

Articole publicate în reviste BDI

1. R. Ciobanu, **M. Mihai**, **C. Teodosiu**. *An overview of natural organic matter removal by coagulation in drinking water treatment*, Bul. Inst. Polit. Iași **2022**, Vol. 68 (72), Nr. 4 (lucrare acceptată).

B. Participări la conferințe naționale și internaționale

1. **F. Bucatariu**, **L.-M. Petrila**, **M.-M. Zaharia**, **M. Mihai**, *Core-shell polyelectrolyte composites with versatile properties in pollutants removal from contaminated waters*; a XXXII-a editie a Congresului Internațional al Universității Apollonia (Pregătim viitorul promovând excelența) Iași, România, 28.02.-02.03.2022 (Comunicare orală).
2. **L.-M. Petrila**, **F. Bucatariu**, **M. Mihai**, *Composite materials employed in the removal of emerging pollutants from contaminated waters*; 12th International Conference on Materials Science and Engineering – BraMat 2022, Brașov, România, 09-12.03.2022 (Comunicare orală).
3. **L.-M. Petrila**, **F. Bucatariu**, **M. Mihai**, *Composite materials with immobilized pepsin for water cleaning*; Exploratory workshop Next-Chem Innovative Cross-Sectoral Technologies, Editia a IV-a, București, România, 19-20.05.2022 (Comunicare orală).

4. **C. Musteret, I. Morosanu, O. Plavan, A. Gherghel, I. Roman, C. Teodosiu**, *Coagulation-flocculation efficiency to remove manganese and natural organic matter for drinking water treatment*; 6th International Conference on Chemical Engineering (ICCE 2022), Iasi, România, 05-07.10.2022 (Poster).
5. **M. Mihai**, *Polyelectrolyte-based architectures for targeted applications in water cleaning and medicine*; 20th Symposium POLYMERS 2022, Velingrad, Bulgaria, 05–08.07.2022 (Conferință).
6. **M. Mihai**, *Polyelectrolytes in multicomponent systems. application in water cleaning and medicine*; A XXXVI-a Conferință Națională de Chimie – CNChim-2022, Călimănești-Căciulata, România, 04-07.10.2022 (Conferință).
7. **M. Mihai**, *(Multi)functional ionic polymers. synthesis, materials design, application*, 14th Edition of the Symposium with International Participation - New Trends and Strategies in the Chemistry of Advanced Materials with Relevance in Biological Systems, Technique and Environmental Protection, Timișoara, România, 20-21.10.2022 (Conferință).

C. Stagiul scurt de cercetare

Locație: Leibniz-Institut für Polymerforschung e.V., Dresda, Germania, în cadrul Departamentului de Interfețe Polimerice, dr. Frank Simon

Perioada: 01-14.08.2022

Scopul stagiului: Analiza unor probe reprezentative pregătite în cadrul proiectului prin spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS) și investigații electrocinetice

D. Tehnologie validată

Tehnologie de laborator de preparare și utilizare a compozitului F100/PEI-AG în tratarea/epurarea apelor

F. Bucatariu, M. Mihai, M.-M. Zaharia, L. M. Petrila, C. Teodosiu, D. Fighir, I. Morosanu

Numere de înregistrare: 5584/17.10.2022 (Coordonator) și 37569/11.10.2022 (Partener)

Avizare Comisiile interne din cele două instituții cu procesele verbale nr. 5585/17.10.2022 (Coordonator) și nr. 37570/11.10.2022 (Partener).

E. Cerere de brevet

Procedeu de obținere a unui compozit de tip miez/înveliș pe bază de nisip și complecși polielectrolitici nestoechiometrici

F. Bucatariu, M.-M. Zaharia, M. Mihai, C. Teodosiu

Cerere de brevet înregistrată cu nr. A100565/16.09.2022.

F. Website

Site-ul proiectului, <https://icmpp.ro/projects/14/about.php?id=23>, a fost continuu actualizat.