



ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE

**ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE CHIMICE
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ
„PETRU PONI”
Domeniul CHIMIE**

***POLIMERI IONICI. COMPORTARE ÎN SOLUȚII ȘI
DISPERSII APOASE***

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:
CS II Dr. Luminița GHIMICI

Student-doctorand:
Maria-Magdalena NĂFUREANU

2024

CUPRINS

LISTĂ CU ABREVIERI ȘI SIMBOLURI

INTRODUCERE.....	1
PARTEA I. STUDIU DE LITERATURĂ.....	6
Capitolul I. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL POLIELECTROLIȚILOR.....	7
I.1. Considerații generale.....	8
I.2. Vâscozitatea soluțiilor de polielectroliți.....	14
I.2.1. Influența densității de sarcină.....	14
I.2.2. Influența concentrației soluției de polielectrolit.....	15
I.2.3. Influența concentrației și naturii sării.....	18
I.3. Conductivitatea soluțiilor de polielectroliți.....	20
I.3.1. Influența densității de sarcină.....	21
I.3.2. Influența concentrației soluției de polielectrolit.....	22
I.3.3. Influența concentrației și naturii sării.....	24
I.4. Aplicațiile polielectroliților ca flocluanți.....	25
I.4.1. Considerații generale.....	25
I.4.2. Mecanismul de neutralizare a sarcinii.....	29
I.4.3. Mecanismul de floclurare mozaic – „patch”	30
I.4.4. Mecanismul de floclurare prin punte – „bridging”	31
I.5. Derivați de pululan și curdlan.....	35
PARTEA a II-a. REZULTATE ORIGINALE.....	43
Capitolul II. PARTEA EXPERIMENTALĂ.....	44
II.1. Materiale utilizate.....	45
II.1.1. Polimeri.....	45
II.1.2. Poluanți.....	55
II.2. Metode de investigare.....	59
II.2.1. Metoda vâscozimetrică.....	59
II.2.2. Metoda conductometrică.....	60
II.2.3. Procedeele de floclurare.....	60
II.3. Analize fizico-chimice.....	61

II.3.1. Spectrometrie UV-Vis.....	61
II.3.2. Măsurători de potențial zeta.....	62
II.3.3. Distribuția dimensiunii particulelor.....	62
II.3.4. Analiza morfologică și dimensională.....	62
Capitolul III. COMPORTAREA ÎN SOLUȚII APOASE A DERIVAȚILOR DE PULULAN ȘI CURDLAN.....	63
III.1. Comportarea vâscozimetrie.....	64
III.1.1. Influența concentrației soluțiilor de derivați de pululan și a densității de sarcină.....	64
III.1.2. Influența tipului de polizaharidă.....	70
III.1.2.1. Vâscozitatea soluțiilor de derivați de pululan și curdlan în absența sării.....	70
III.1.2.2. Vâscozitatea soluțiilor de derivați de pululan și curdlan în prezența sării.....	73
III.2. Comportarea conductometrică.....	85
III.2.1. Influența concentrației soluțiilor de derivați de pululan și a densității de sarcină.....	85
III.2.2. Influența concentrației soluției de sare.....	89
Capitolul IV. COMPORTAREA ÎN DISPERSII APOASE A DERIVAȚILOR DE PULULAN, CURDLAN ȘI POLI(ETILENIMINĂ).....	92
IV.1. Aspecte generale.....	93
IV.2. Influența parametrilor caracteristici polimerilor ionici: doza, densitatea de sarcină lungimea lanțului grefat, masa moleculară, flexibilitatea catenei și concentrația soluției.....	98
IV.2.1. Influența dozei, densității de sarcină, lungimii lanțului grefat, masei moleculare, flexibilității catenei.....	98
IV.2.1.1. Oxizi metalici.....	98
IV.2.1.2. Pesticide.....	106
IV.2.2. Influența concentrației soluției de polimer.....	129
IV.3. Influența parametrilor caracteristici mediului: concentrația, compoziția și pH-ul dispersiei de poluant.....	131

IV.3.1. Influența concentrației dispersiei de poluant	131
IV.3.2. Influența compoziției dispersiilor.....	138
IV.3.3. Influența pH-ului mediului.....	149
IV.4. Utilizarea flocoanelor FeO/caolin – derivați de polizaharide pentru îndepărtarea fungicidului Bordeaux mixture din dispersii model.....	153
Capitolul V. CONCLUZII GENERALE.....	163
PERSPECTIVE.....	168
ANEXA 1. ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ	169
BIBLIOGRAFIE.....	171

INTRODUCERE

Contextul și motivația alegerii temei de cercetare

Polimerii ionici, cunoscuți și sub numele de polielectroliți (*PE*), sunt compuși macromoleculari care conțin grupe ionice sau ionizabile în proporție de peste 10-15% molare. Acestea disociază în soluție în poliioni și un număr echivalent de ioni cu masă moleculară mică, având sarcină opusă, numiți contraioni (halogeni, metale alcaline etc.). Prezența grupelor ionice/ionizabile de-a lungul lanțului macromolecular conduce în soluție la apariția interacțiunilor electrostatice și, implicit, a unor parametri noi, precum distanța medie între sarcinile localizate de-a lungul lanțului macromolecular (*b*), lungimea Bjerrum (l_B), lungimea de ecranare Debye-Hückel (l_D) etc. care complică studiul acestora atât din punct de vedere teoretic, cât și aplicativ. Oportunitățile deschise de interacțiunile electrostatice între particulele încărcate din sistem pentru proprietăți fizico-chimice și aplicații noi ale *PE* au suscit de-a lungul multor decenii interesul cercetătorilor din acest domeniu, dar și din alte discipline, ca de exemplu știința materialelor, biologie, medicină etc. (Bhattarai and Ghimire, 2020; Dobrynin et al., 1995; Manning, 1969; Wandrey and Hunkeler, 2002). Abilitatea *PE* de a interacționa cu substanțe încărcate cu sarcini de semn opus (argile, substraturi, oxizi/ioni metalici, macromolecule, coloranți, pesticide, agenți tensioactivi) au contribuit la extinderea aplicării acestora în numeroase procese din industria chimică, alimentară, cosmetică, textilă, hârtie etc., precum și din domeniul purificării apelor uzate sau de suprafață (Dautzenberg, 1994; Ganie et al., 2024).

În ciuda numeroaselor studii teoretice și experimentale realizate până în prezent, comportarea *PE* în soluție și, implicit, interdependențele structură-proprietăți sunt departe de a fi complet înțelese din cauza: (i) *diferitelor tipuri de interacțiuni* care pot apărea în sistem, precum cele electrostatice (poliion-contraion, poliion-poliion), polimer-solvent, asocieri hidrofobe, legături de hidrogen, forțe van der Waals etc. și a (ii) *numărul limitat de PE cu structuri bine definite*, inclusiv polizaharide modificate chimic care au fost disponibile pentru studiu.

Aceste motive au complicat, pe de o parte, demersul cercetătorilor de a dezvolta o teorie comprehensivă care să explice dependența generală a proprietăților soluțiilor de polielectroliți de diferiți parametri (Wandrey and Hunkeler, 2002) și, pe de altă parte, orientarea acestora către anumite aplicații în care să aibă eficiență maximă, cum ar fi în domeniul de purificare al

apelor. Selectarea celor mai adecvați *PE* pentru separarea eficientă a unui anumit tip de particule reprezintă un demers dificil din cauza numărului mare de parametri variabili care pot interfera și influența, astfel, acest proces, precum tipul și densitatea de sarcină (ξ) a *PE*, masa moleculară (M_w), concentrația soluției (c_p), compoziția dispersiei, pH, temperatură etc. (Ghimici and Nichifor, 2018; Sun et al., 2020). Analiza datelor din literatura de specialitate a scos în evidență atât progresul făcut în clarificarea impactului acestor parametri asupra interacțiunilor *PE*-particule în vederea separării acestora, cât și unele probleme rămase, încă, de elucidat, *ca de exemplu influența conformației lanțurilor polimerice în soluție asupra comportării dispersiilor* (Turesson et al., 2006).

Aspectele menționate mai sus au constituit *motive determinante* pentru alegerea ca temă de cercetare în cadrul acestei teze de doctorat, studiul comportării unor polielectroliți cu structuri chimice *bine definite* atât în soluții, cât și dispersii apoase în vederea *stabilirii de corelații între structurile chimice diferite ale acestora, proprietățile fizico-chimice (vâscozitate și conductivitate) și de floclare a unor particule (oxizi metalici, formulări comerciale de pesticide) pentru îndepărtarea lor din dispersii apoase model*.

Obiective științifice

Investigațiile efectuate în cadrul tezei au vizat două direcții de cercetare, fiecare cu *obiective specifice*, după cum urmează:

1) Studiul comportării în soluții apoase a unor derivați de polizaharide

- Investigarea impactului unor parametri, precum ξ , c_p , natura și concentrația sării (c_s) asupra comportării vâscozimetrice a unor derivați cationici ai pululanului și curdlanului;
- Investigarea impactului unor parametri, precum ξ , c_p , și c_s asupra comportării conductimetrice a unor derivați de pululan.

2) Studiul comportării în dispersii apoase model a unor derivați de polimeri naturali și sintetici

- Evaluarea eficienței derivaților de pululan și curdlan ca floclanți în dispersii mono-/multicomponente care conțin poluanți fie de natură anorganică (oxizi metalici), fie de natură organică (formulări comerciale de pesticide) și amestecuri ale acestora cu săruri sau săruri și caolin;
- Evaluarea eficienței unui derivat de poli(etilenimină) cu grupe de tiouree ca floclant în dispersii mono-/multicomponente conținând formulari comerciale de fungicide;

– Testarea flocoanelor *PE*/oxid metalic sau caolin ca potențiale materiale pentru reducerea conținutului particulelor de fungicid din dispersii model.

Structura tezei

Teza de doctorat „*Polimeri ionici. Comportare în soluții și dispersii apoase*” este structurată în două părți și 5 capitole, după cum urmează:

Partea I (Capitolul I) include o selecție de date introductive privind domeniul polimerilor ionici (definiție, clasificare, parametrii caracteristici etc) și informații actualizate raportate în literatura de specialitate referitoare la (i) comportarea vâscozimetrică și conductometrică în soluții cu diferite compoziții, (ii) utilizarea *PE* ca floclanți (parametrii și principalele mecanisme care controlează procesul de floclare) și (iii) derivații de pululan și curdlan (proprietăți în soluție, aplicații).

Partea a II-a (Capitolele II-V) cuprinde contribuțiile originale privind comportarea derivaților de pululan, curdlan și poli(etilenimină) în soluții și/sau dispersii apoase având compoziții diferite și o serie de concluzii generale referitoare la cele mai importante rezultate experimentale obținute.

Capitolul II descrie caracteristicile materialelor (polimeri, oxizi metalici, formulări comerciale de pesticide, săruri, argile) și metodele de investigație utilizate în teză.

Capitolul III prezintă rezultatele originale privind comportarea (i) vâscozimetrică a unor derivați cationici ai pululanului cu grupe de clorură de trimetilamoniu-1-propilcarbammat pendante ($TMAP_x-P$) și curdlanului cu grupe de clorură de trimetil-*N*-(2-hidroxi-propil)amoniu pendante ($TMAP_{0,4}-C$) și (ii) conductometrică a $TMAP_x-P$ în funcție de parametri, precum densitatea de sarcină, concentrația soluțiilor de polimeri și sare.

Studiul proprietăților dinamice efectuat în cadrul acestui capitol (prima direcție de cercetare a tezei) a condus la cuantificarea mai multor parametri, precum vâscozitatea intrinsecă ($[\eta]$), parametrul de interacțiune vâscozimetric (b), volumul hidrodinamic specific caracteristic ($[\eta]^*$), volumul hidrodinamic specific redus ($\{\eta\}/[\eta]$), conductivitatea echivalentă (A) etc. care, la rândul lor, au oferit: (i) informații despre conformația și volumul hidrodinamic al lanțurilor macromoleculare în soluții apoase atât în absență, cât și prezență de sare, interacțiunile polimer-polimer, polimer-solvent, flexibilitatea catenelor (parametrul de rigiditate Smidsrød-Haug (B)), interacțiunile poliioni-contraion, tipul de legare a acestora la poliioni (localizată/în „atmosferă ionică”); (ii) posibilitatea analizei comparative a datelor

experimentale cu diferite modele teoretice (Wolf, Fedors (vâscozimetrice), Manning (conductometrice etc.).

Capitolul IV conține rezultatele originale privind abilitatea derivaților de pululan ($TMAP_x-P$ și $P-g-pAPTAC$ – pululan grefat cu poli [clorură de (3-acrilamidopropil)-trimetilamoniu], curdlan ($TMAP_{0.4}-C$), poli(etilenimină) (Tu_9-PEI – derivat de polietilenimină cu grupe de tiouree pendante) și flocoanelor $PE/oxid$ metalic sau caolin ($TMAP_{0.7}-P/FeO$ sau caolin și $TMAP_{0.4}-C/FeO$ sau caolin) de a separa particule anorganice (oxizi de fier și titan) sau organice (formulări comerciale de pesticide) din dispersii mono-/multicomponente.

Au fost obținute date privind influența unor parametri, precum tipul de floculant (densitatea de sarcină, masa moleculară, flexibilitatea catenei) și concentrația, natura oxizilor/pesticidelor și caracteristicile dispersiei (conținutul de poluant, pH, salinitate) asupra procesului de separare, determinându-se doza optimă de polimer (DOP), eficiența de îndepărtare ($RE\%$) și posibilele mecanisme de floclurare.

Capitolul V prezintă concluziile generale desprinse în urma studiilor experimentale efectuate, elementele de originalitate și câteva perspective de cercetare.

Teza mai include lista bibliografiei consultate, precum și două anexe: Anexa 1, care prezintă modul de diseminare a rezultatelor obținute pe parcursul studiilor doctorale, și Anexa 2, lucrările științifice publicate în perioada de pregătire a doctoratului.

Partea a II-a. REZULTATE ORIGINALE

Capitolul II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

II.1. Materiale utilizate

II.1.1. Polimeri

1. Derivații de pululan grefați cu poli (clorură de [(3-acrilamidopropil)-trimetilamoniu]) ($P-g-pAPTAC$) (**Figura II.1**) (Ghimici et al., 2010).

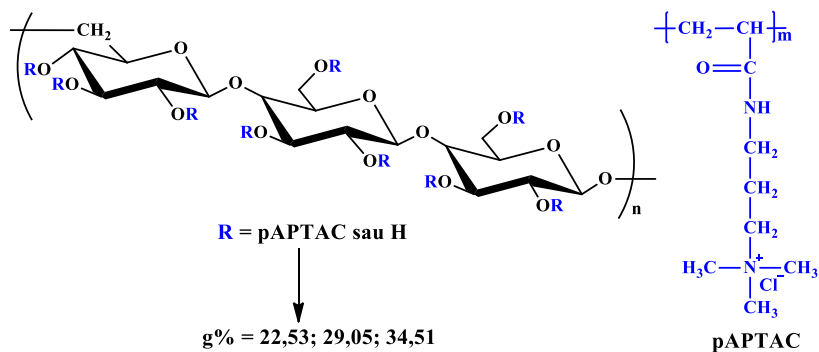


Figura II.1.

Structura chimică generală a derivaților cationici de pululan (*P-g-pAPTAC*).

2. Derivații de pululan cu grupe pendante de clorură de trimetilamoniu propilcarbamat (*TMAP_x-P*) (**Figura II.4**) (Constantin et al. 2019).

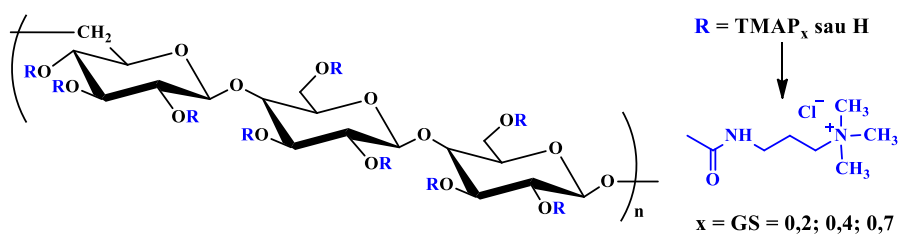


Figura II.4.

Structura chimică generală a derivatului cationic de pululan (*TMAP_x-P*).

3. Derivatul de curdlan grefat cu clorură de [*N*-(3-cloro-2-hidroxiopropil)-trimetilamoniu] (*TMAP_{0,4}-C*) (**Figura II.7**) (Suflet et al., 2015).

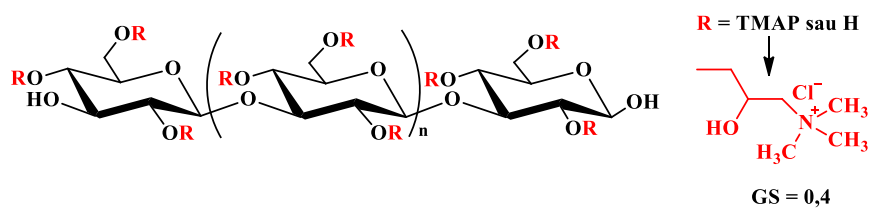


Figura II.7.

Structura chimică generală a derivatului cationic de curdlan (*TMAP_{0,4}-C*).

4. Derivatul de poli(etilenimină) cu grupe de tiouree ($GS = 9\%$) (*TU₉-PEI*) (**Figura II.10**) (Ghiorghita et al., 2021).

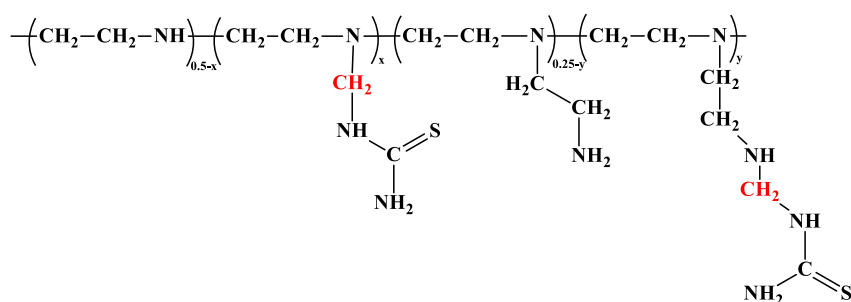


Figura II.10.

Structura chimică generală a derivatului de poli(etilenimină) (*TU₉-PEI*).

Capitolul III. COMPORTAREA ÎN SOLUȚII APOASE A DERIVAȚILOR DE PULULAN ȘI CURDLAN

III.1. Comportarea vâscozometrică

Investigațiile privind vâscozitatea soluțiilor de polielectroliti furnizează informații despre volumul hidrodinamic și conformația lanțurilor macromoleculare în soluție, diferitele tipuri de interacțiuni (polimer-solvent, polimer-polimer, poliion-contraioni) din sistem, tipul de legare a contraionilor la grupele ionizate de pe lanțul macromolecular etc. care depind de mai mulți parametri menționați în introducere. În vederea obținerii acestor date, s-au efectuat măsurători vâscozimetrice în soluție apoasă atât în prezență, cât și absență de sare, în funcție de concentrația soluției de polimer, densitatea de sarcină, natura polizaharidei, concentrația și tipul sării (Nafureanu et al., 2024).

III.1.1. Influența concentrației soluțiilor de derivați de pululan și a densității de sarcină

Pentru ilustrarea efectului acestor parametri asupra comportării vâscozimetrice a derivaților de polizaharidă în soluție apoasă fără sare, c_p între $8,36 \cdot 10^{-4} - 0,5 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$, au fost selectați derivații de pululan cu cea mai mică ($TMAP_{0,2-P}$) și cea mai mare ($TMAP_{0,7-P}$) densitate de sarcină (Tabelul II.2). Reprezentarea Huggins (1942) a datelor vâscozimetrice este ilustrată în Figura III.1.

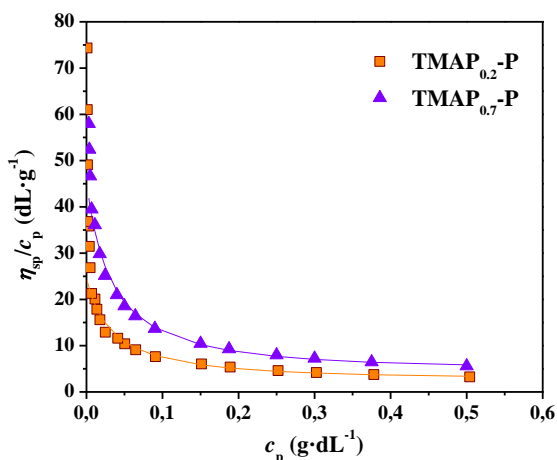


Figura III.1. Dependența vâscozității reduse (η_{sp}/c_p) de concentrația soluției de polielectrolit (c_p) în apă. Simbolurile reprezintă datele experimentale. Liniile sunt modelate conform ecuației lui Wolf (Ec. III.1) prin intermediul parametrilor din Tabelul III.1

În cazul ambelor probe se observă o comportare specifică polimerilor ionici, și anume creșterea vâscozității reduse (η_{sp}/c_p) cu diluția. Odată cu scăderea concentrației polielectrolitului, grupările ionizabile ale derivaților de polizaharide disociază progresiv având ca rezultat intensificarea repulsiilor electrostatice intra-/intermoleculare dintre sarcinile pozitive ale poliionilor și, prin urmare, expansiunea acestora. Acest tip de dependență nu

permite extrapolarea la concentrație zero a curbei $\eta_{sp}/c_p - c_p$ pentru a obține vâscozitatea intrinsecă ($[\eta]$), această problemă fiind rezolvată fie prin aplicarea unor ecuații empirice, fie prin ecranarea sarcinilor la adăugarea de electrolit mic molecular.

Pentru analiza datelor experimentale obținute în acest studiu s-a recurs la modelele Wolf (2007) (**Ec. III.1**) și Fedors (1979) (**Ec. III.2**).

$$n \eta_{rel} = \frac{c[\eta] + bc^2[\eta][\eta]^*}{1 + bc[\eta]} \quad (\text{Ec. III. 1})$$

$$\frac{1}{2(\eta_{rel}^{1/2} - 1)} = \frac{1}{[\eta]c_p} - \frac{1}{[\eta]c_m} \quad (\text{Ec. III. 2})$$

unde: η_{rel} – vâscozitatea relativă, b – parametrul de interacțiune vâscozimeric care cuantifică interacțiunile dintre segmentele de polimer aparținând diferitelor macromolecule, c_p – concentrația soluției de polimer, $[\eta]$ – vâscozitatea intrinsecă, $[\eta]^*$ – volumul hidrodinamic specific caracteristic.

unde: c_m – parametru de concentrație.

Aplicarea metodelor Wolf și Fedors la datele vâscozimetrice obținute pentru $TMAP_{0.2-P}$ și $TMAP_{0.7-P}$ sunt prezentate în **Figura III.2** și **Figura III.4**.

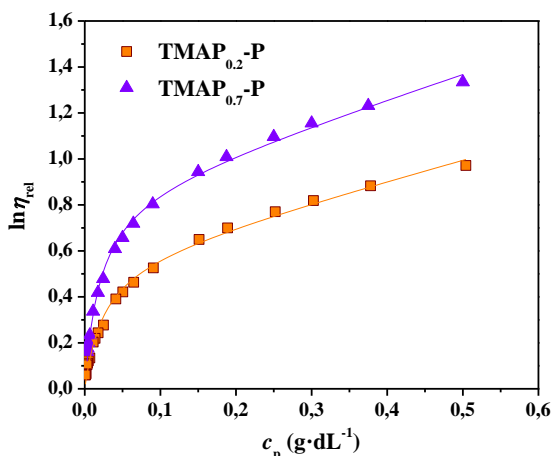


Figura III.2. Dependența vâscozității relative ($\ln \eta_{rel}$) de concentrația soluției de polielectrolit (c_p). Simbolurile reprezintă datele experimentale. Liniile sunt modelate conform ecuației lui Wolf (**Ec. III.1**) prin intermediul parametrilor din **Tabelul III.1**.

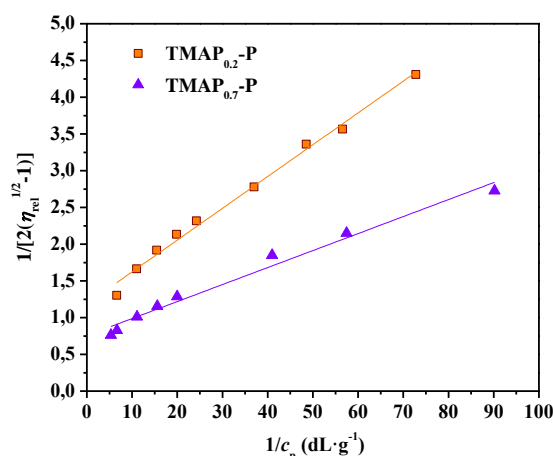


Figura III.4. Reprezentarea ecuației Fedors (**Ec. III.2**) pentru derivații de pululan.

Valorile corespunzătoare celei mai bune fitări ale acestor ecuații la datele experimentale și concentrația critică de împachetare (c^*) sunt prezentate în **Tabelul III.1**; c^* a fost estimată din vâscozitatea intrinsecă ca $1/[\eta]_{\text{Wolf}}$ (Frisch and Simha, 1956).

Tabelul III.1. Parametrii vâscozimetrici (**Ec. III.1**) și concentrația critică, c^* pentru derivații $TMAP_{0.2-P}$ și $TMAP_{0.7-P}$ în apă la 25 °C

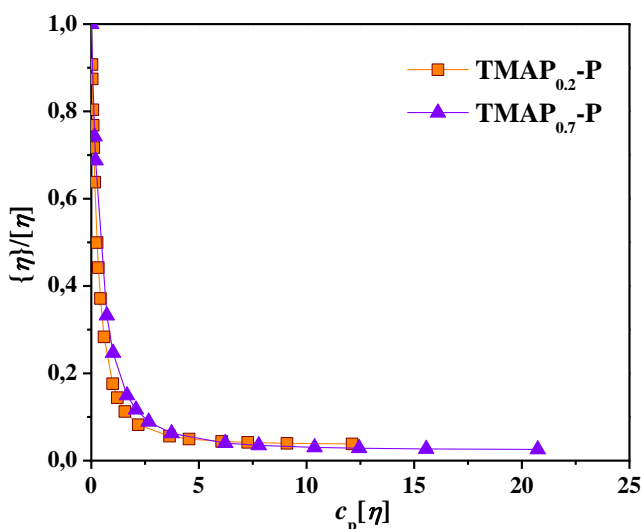
<i>Proba de polimer</i>	$[\eta]_{\text{Wolf}}$, $dL \cdot g^{-1}$	b	$[\eta]^*$, $dL \cdot g^{-1}$	R^2_{Wolf}	c^* , $g \cdot dL^{-1}$	$[\eta]_{\text{Fedors}}$, $dL \cdot g^{-1}$	R^2_{Fedors}
$TMAP_{0.2-P}$	24,63	1,658	0,878	0,99	0,04	23,10	0,99
$TMAP_{0.7-P}$	45,30	1,117	1,052	0,99	0,02	43,23	0,98

Concordanța bună între curbele calculate (linii) și punctele obținute experimental, alături de valorile apropiate ale $[\eta]$ obținute prin cele două metode, confirmă faptul că modelele Wolf și Fedors sunt potrivite pentru a descrie comportamentul vâscozimetric al derivaților de polizaharide luați în lucru.

Alt parametru utilizat de către Wolf cu scopul obținerii mai multor informații legate de modificarea dimensiunii unui ghem macromolecular individual generată de prezența altor macromolecule este volumul hidrodinamic specific redus, $\{\eta\}/[\eta]$ determinat prin **Ec. III.4**:

$$\frac{\{\eta\}}{[\eta]} = \frac{1 + 2r(bc[\eta]) + r(bc[\eta])^2}{1 + 2(bc[\eta]) + (bc[\eta])^2} \quad (\text{Ec. III. 4})$$

unde: $\{\eta\}$ – volumul hidrodinamic specific la o anumită concentrație de polimer, $[\eta]$ – volumul hidrodinamic specific la diluție infinită, $r = [\eta]^*/[\eta]$, $c[\eta]$ – parametru adimensional.



Variația $\{\eta\}/[\eta]$ în funcție de $c_p[\eta]$ pentru $TMAP_{0.2-P}$ și $TMAP_{0.7-P}$ este ilustrată în **Figura III.3**.

Figura III.3. Dependența volumului hidrodinamic specific redus ($\{\eta\}/[\eta]$) de parametrul adimensional ($c_p[\eta]$) pentru derivații de pululan.

Curbele au fost calculate cu **Ec. III.4**, luând valorile $[\eta]$, $[\eta]^*$ și b din **Tabelul III.1**. Se poate observa o scădere a valorilor $\{\eta\}/[\eta]$ odată cu creșterea $c_p[\eta]$, de la 1 (la $c_p[\eta] = 0$) până la o valoare aproximativ constantă; $\{\eta\}/[\eta] = 1$ la $c_p[\eta] = 0$ pentru că $\{\eta\} = [\eta]$.

Reducerea neașteptată a dimensiunii relative a ghemului macromolecular (de la 1 la 0,2) în domeniul concentrațiilor mici (până la $c_p[\eta] = 1$) a fost explicată de către Wolf (2007) prin ecranarea progresivă a sarcinilor electrice datorită creșterii tăriei ionice a mediului odată cu mărirea concentrației de polimer. O contribuție la contracția lanțurilor macromoleculare o mai poate avea și fenomenul de condensare a contraionilor (Manning, 1969), așa cum au demonstrat în teoriile lor, Stevens și Kremer (1995) și Schiessel și Pincus (1998).

III.1.2. Influența tipului de polizaharidă

III.1.2.2. Vâscozitatea soluțiilor de derivați de pululan și curdlan în prezența sării

Investigația comportării vâscozimetrice a $TMAP_{0.4-P}$ și $TMAP_{0.4-C}$ în soluții saline a avut ca scop:

- (i) evaluarea impactului conținutului de $NaCl$ asupra parametrilor hidrodinamici care au fost stabiliți și pentru soluțiile preparate în apă, precum și determinarea flexibilității lanțului macromolecular;
- (ii) stabilirea tipului de legare a contraionilor (legare în „atmosferă ionică”/localizată) pentru diferiți contraioni mono-, bi și trivalenți la grupele ionice ale derivaților de pululan și curdlan.

Comportarea vâscozimetrică în soluții de $NaCl$ de diferite concentrații

Curbele Huggins (**Figura III.9**) pentru cei doi polielectroliti în soluție de $NaCl$ de diferite concentrații prezintă două tipuri de comportare vâscozimetrică în funcție de c_s :

- (i) tipică de polielectrolit în soluții saline cu $c_s = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($TMAP_{0.4-P}$) și $c_s = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($TMAP_{0.4-C}$);
- (ii) similară polimerilor neutri (valorile η_{sp}/c_p scad liniar odată cu creșterea c_p) pentru valori mai mari ale c_s decât cele menționate mai sus.

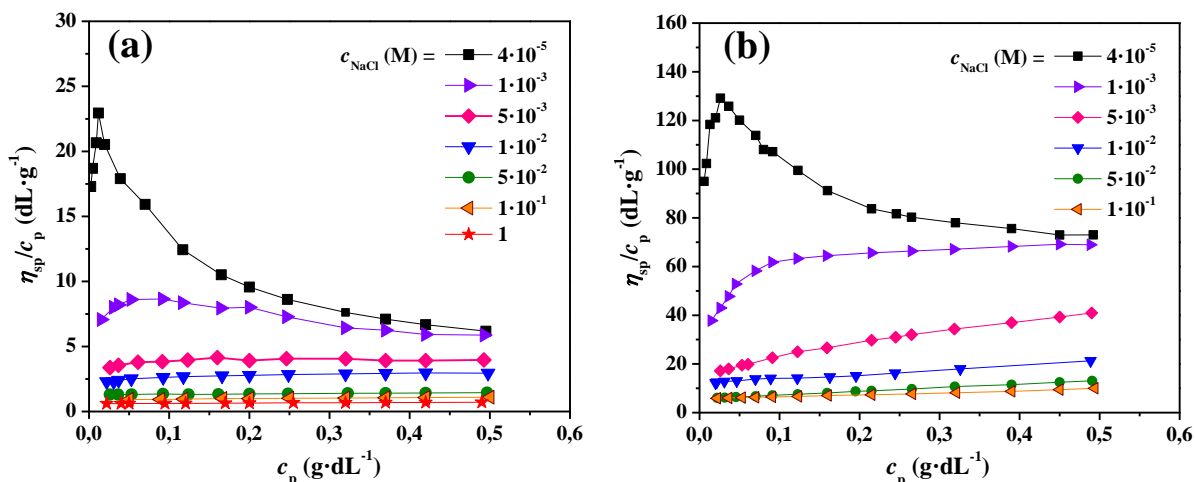


Figura III.9. Dependența vâscozității reduse (η_{sp}/c_p) de concentrația soluției de polielectrolit (c_p) pentru $TMAP_{0.4-P}$ (a) și $TMAP_{0.4-C}$ (b) în soluții de $NaCl$ de diferite concentrații (M).

Aplicarea modelului Wolf (*Ec. III.1*) asupra datelor vâscozimetrice a condus la rezultatele prezentate în **Tabelul III.3** în care se observă scăderea pronunțată a valorilor $[\eta]$ odată cu creșterea c_s .

Tabelul III.3. Vâscozitatea intrinsecă $[\eta]_{Wolf}$, și concentrația critică, c^* pentru derivații $TMAP_{0.4-P}$ și $TMAP_{0.4-C}$ în soluții apoase de $NaCl$ de diferite salinități la 25 °C

c_{NaCl} mol·L ⁻¹	$TMAP_{0.4-P}$			$TMAP_{0.4-C}$		
	$[\eta]_{Wolf}$, dL·g ⁻¹	R^2	c^* , g·dL ⁻¹	$[\eta]_{Wolf}$, dL·g ⁻¹	R^2	c^* , g·dL ⁻¹
Apă	29,5	0,99	0,034	124	0,99	0,008
$4 \cdot 10^{-5}$	23,5	0,99	0,043	101,3	0,99	0,01
$1 \cdot 10^{-3}$	8,9	0,99	0,112	38,7	0,99	0,026
$5 \cdot 10^{-3}$	3,8	0,99	0,262	15,2	0,99	0,066
$1 \cdot 10^{-2}$	2,6	0,99	0,391	10,6	0,99	0,094
$5 \cdot 10^{-2}$	1,3	0,99	0,781	6,0	0,99	0,167
$1 \cdot 10^{-1}$	0,9	0,99	1,080	5,4	0,99	0,184
1	0,6	0,99	1,651	–	–	–

Această tendință este determinată de ecranarea grupelor cationice prezente pe lanțurile macromoleculare de un număr mai mare de contraioni ai sării și, în consecință, reducerii potențialul electrostatic în jurul lanțului; expansiunea poliionului este micșorată, acesta având, astfel, un volum hidrodinamic mai mic. Concentrația critică de împachetare, c^* , poate furniza informații legate de tranziția conformației lanțurilor macromoleculare de la cea extinsă, la una compactă. Creșterea salinității soluției a determinat o creștere a c^* de la 0,034 g·dL⁻¹ (în apă)

la $1,651 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ (în soluție 1 M NaCl) în cazul $TMAP_{0,4-P}$ și de la $0,008 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ (în apă) la $0,184 \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ (în soluție $0,1 \text{ M NaCl}$) în cazul $TMAP_{0,4-C}$.

Valorile vâscozității intrinseci determinate pentru probele de polimeri ionici în soluții apoase de sare având concentrații diferite pot fi utilizate pentru a estima rigiditatea lanțurilor polielectrolitului (Chatterjee and Das, 2013; Smidsrød and Haug, 1971).

Astfel, pe baza metodei empirice, așa-numita metodă „valoare- B ”, conformația lanțului macromolecular a fost evaluată conform **Ec. III.6** și **Ec. III.7** (Smidsrød and Haug, 1971):

$$B = S/[\eta]_{0,1} \quad (\text{Ec. III. 6})$$

unde: B – parametru de rigiditate Smidsrød-Haug, $[\eta]_{0,1}$ – vâscozitatea intrinsecă la tăria ionică de $0,1 \text{ M NaCl}$, ν – o constantă cu valori cuprinse între $1,2$ și $1,4$, S – parametru de rigiditate, obținut cu ajutorul **Ec. III.7**, conform Pals și Hermans (1952) și utilizat pentru a estima conformația lanțurilor de polielectroliți cu aceeași masă moleculară și în același solvent:

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} + S \cdot I^{-1/2} \quad (\text{Ec. III. 7}) \quad \text{unde: } [\eta]_{\infty} - \text{vâscozitatea intrinsecă la tărie ionică infinită.}$$

În **Tabelul III.3** sunt incluse valorile pentru (S) și $[\eta]_{\infty}$ și parametrul de rigiditate Smidsrød-Haug (B) pentru ambele probe de polielectroliți.

Tabelul III.3. Valorile parametrilor determinați cu **Ec. III.6** și **Ec. III.7** pentru $TMAP_{0,4-P}$ și $TMAP_{0,4-C}$

<i>Proba de polimer</i>	<i>S</i>	<i>B</i>	$[\eta]_{\infty}$ $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>TMAP_{0,4-P}</i>	0,145	0,160	0,66
<i>TMAP_{0,4-C}</i>	0,609	0,067	7,05

Tabelul III.3 relevă o valoare ușor mai scăzută a lui B pentru $TMAP_{0,4-P}$ decât pentru unele probe de carboximetil amiloză (0,25) și sulfat de dextran (0,23) (Oliveira et al., 2001), acest lucru indicând faptul că derivatul de pululan luat în lucru poate fi considerat un polimer cu o conformație flexibilă. În cazul $TMAP_{0,4-C}$, valoarea B este apropiată de cea a chitosanului ($B = 0,063$) (Morariu et al., 2012) și a CMC ($B = 0,065$) (Smidsrød and Haug, 1971), cunoscute ca polizaharide semiflexibile.

Comportarea vâscozometrică în soluții saline diferite

Pe lângă concentrația sării, tipul contraionilor (natura sării) este un alt parametru care influențează vâscozitatea soluțiilor de polielectroliți, ca urmare a afinității diferite a acestora față de grupele ionice de pe lanțurile polimerice. Astfel, a fost investigată comportarea ambilor

derivați de polizaharide în soluții de sare conținând anioni cu valență diferită, și anume mono-, di- și trivalenți. Datele experimentale de vâscozitate au fost evaluate în termenii modelului Wolf, rezultatele fiind prezentate în **Tabelul III.4**.

Tabelul III.4. Vâscozitatea intrinsecă $[\eta]_{\text{Wolf}}$ și concentrația critică, c^* pentru $TMAP_{0.4-P}$ și $TMAP_{0.4-C}$ în soluții de săruri diferite ($c_s = 1 \cdot 10^{-3}$ M)

Tipul de sare	$TMAP_{0.4-P}$			$TMAP_{0.4-C}$		
	$[\eta]_{\text{Wolf}}, \text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$c^*, \text{g} \cdot \text{dL}^{-1}$	$[\eta]_{\text{Wolf}}, \text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$c^*, \text{g} \cdot \text{dL}^{-1}$
<i>NaCl</i>	8,9	0,99	0,112	38,7	0,99	0,027
<i>NaBr</i>	8,6	0,99	0,117	34,0	0,99	0,029
<i>NaI</i>	8,3	0,99	0,121	33,7	0,99	0,03
<i>Na₂SO₄</i>	3,1	0,99	0,321	15,5	0,99	0,064
<i>Na₃PO₄</i>	1,8	0,99	0,555	10,9	0,99	0,092

În seria sărurilor monovalente, ambii polielectroliți prezintă o ușoară scădere a valorilor $[\eta]$ în ordinea scăderii razei contraionului hidratat: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Creșterea interacțiunilor contraion/grupe încărcate ale poliionilor de la Cl^- la I^- conduce la presupunerea că legarea contraionilor din seria monovalentă investigată este una în „atmosfera ionică”. În cazul anionilor cu valență mai mare, a fost observată o scădere mai pronunțată a valorilor $[\eta]$, care poate fi explicată prin posibilitatea acestora de a se lega la două sau trei grupe ionice adiacente ale macroionilor, conducând la o pliere semnificativă a lanțurilor poliionului.

III.2. Comportarea conductometrică

Măsurătorile conductometrice furnizează în cazul soluțiilor de polielectroliți informații referitoare la asocierea/condensarea contraionilor, modificarea conformațională a poliionilor și analiza cantitativă a grupelor ionizate.

Studiul conductometric a fost efectuat utilizând soluții apoase de $TMAP_x-P$, preparate atât în absență, cât și prezență de sare, în funcție de concentrația soluției de polimer, densitatea de sarcină și concentrația soluției de sare (*NaCl*).

III.2.1. Influența concentrației soluțiilor de derivați de pululan și a densității de sarcină

Examinarea datelor din **Figura III.15** indică o creștere continuă a valorilor A pe aproape întreg domeniul de concentrație ($2,999 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), cu excepția

probei cu cea mai mică densitate de sarcină, $TMAP_{0.2}-P$ care prezintă un mic maxim la $c_p < 4,99 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

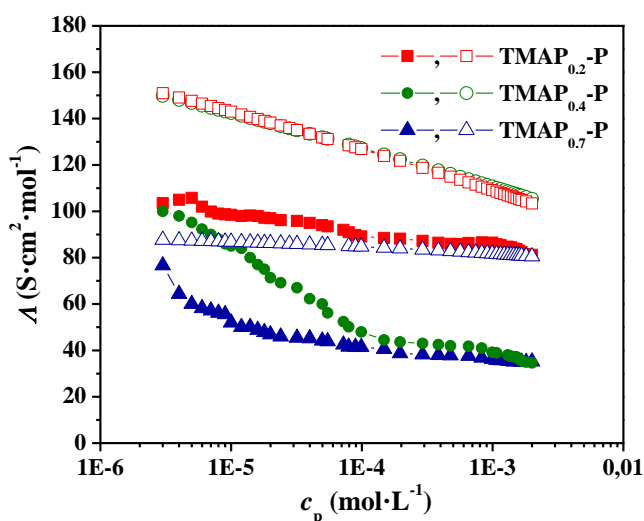


Figura III.15. Dependența conductivității echivalente (Λ) de concentrația soluției de polielectrolit (c_p) pentru $TMAP_x-P$; date experimentale (simboluri pline), date teoretice (simboluri goale).

Odată cu diluția, mai mulți contraioni se îndepărtează de poliion și având o mobilitate crescută, conduc la mărirea Λ . Datele experimentale au fost comparate cu cele calculate conform modelului Manning (1969, 1975), care a fost discutat în partea teoretică a tezei (**Ec. I.12**).

Pentru ușurința înțelegerii datelor care vor fi prezentate în continuare, **Ec. I.12** este prezentată și în acest capitol.

$$\Lambda = f_c(\lambda_c^0 + \lambda_p) \quad (\text{Ec. I.12})$$

unde: f_c – este un parametru de interacțiune care include interacțiunile electrostatice dintre poliion și contraioni, λ_c^0 – conductivitatea echivalentă a contraionilor la diluție infinită în absența de poliion, λ_p – conductivitatea echivalentă a poliionului.

Considerând că polielectrolitul are o configurație complet întinsă, autorul a obținut pentru f_c la diluție infinită următoarele ecuații (**Ec. III.8** și **Ec. III.9**):

$$f_c = 0,866 \cdot \xi^{-1}, \text{ pentru } \xi > [z_c]^{-1} \quad (\text{Ec. III.8})$$

$$f_c = 1 - \frac{0,55 \cdot \xi^2}{\pi + \xi}, \text{ pentru } \xi < [z_c]^{-1} \quad (\text{Ec. III.9})$$

unde: ξ – parametrul densității de sarcină, calculat cu **Ec. I.3** (**Tabel II.2**), z_c – valența contraionului.

Din **Ec. III.8** și **Ec. III.9** se poate observa că f_c depinde de ξ , dar nu și de concentrația polimerului. Contraionii condensați nu participă la transportul curentului, în timp ce contraionii liberi se comportă ca într-o soluție de sare simplă.

Pentru contraionii monovalenți, conductivitatea poliionului, λ_p a fost calculată cu **Ec. III.10**:

$$\lambda_p = \frac{0,866 \cdot H \left[\ln \frac{r}{l_D} \right]}{1 + (1 - 0,866)(\lambda_c^0)^{-1} \cdot H \left[\ln \frac{r}{l_D} \right]} \quad (\text{Ec. III. 10})$$

unde: H – factor de mobilitate electroforetică, definit de **Ec. III.11**, r – raza lanțului macromolecular, l_D – lungimea de ecranare Debye-Hückel, calculată cu ecuația **Ec. III.12**.

$$H = \frac{RT \cdot 4\epsilon\epsilon_0}{3\eta} \quad (\text{Ec. III. 11})$$

unde: $\epsilon\epsilon_0$ – permitivitatea relativă a soluției, η – vâscozitatea solventului, T – temperatura, R – constanta universală a gazului ideal.

$$l_D = (4\pi N_A l_B \xi^{-1} c_p)^{1/2} \quad (\text{Ec. III. 12})$$

În **Figura III.15**, se poate observa că valorile experimentale sunt mai mici decât cele teoretice pentru toți derivații de pululan. Neconcordanța între valorile experimentale și cele prezise a fost observată și pentru alți *PE* și a fost atribuită unor efecte neluate în considerare de teoria Manning, precum interacțiunile poliion-poliion, o constantă dielectrică în vecinătatea poliionului diferită față de cea din soluție, valori experimentale mai mici ale f_c decât cele calculate etc. Ultima ipoteză a fost confirmată de rezultatele prezentate în teză.

O altă constatare care poate fi remarcata în **Figura III.15**, dar și mai clar în **Figura III.17**, unde este reprezentată variația Λ în funcție de ξ pentru concentrații diferite de polimeri, este acela că la aceeași concentrație de polimer, valorile Λ scad odată cu mărirea ξ .

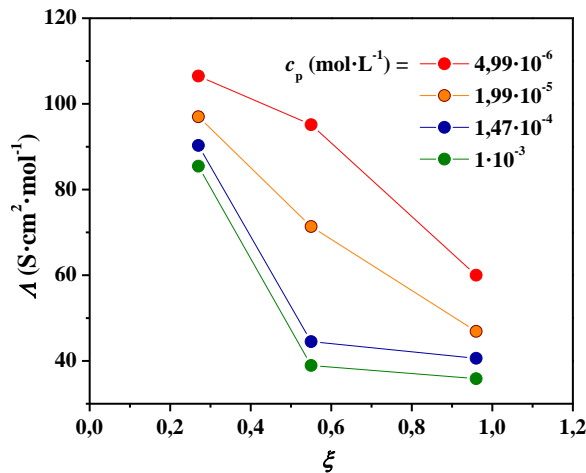


Figura III.17. Dependența conductivității echivalente (Λ) de densitatea de sarcină (ξ) la diferite valori ale c_p .

Cu cât este mai mare conținutul în grupe ionice, cu atât este mai puternic câmpul electrostatic din jurul poliionilor și, astfel, mai mulți contraioni sunt atrași de aceștia. Deși

conform teoriei lui Manning, pentru sistemele cu ξ mai mici decât ξ_c , condensarea contraionilor nu ar trebui să aibă loc, se poate observa o descreștere abruptă a valorilor experimentale ale Λ , ceea ce sugerează că în cazul acestor polizaharide, contraionii pot condensa și pentru $\xi_{cr} < 1$. Acest rezultat reprezintă un argument în plus pentru susținerea explicației date în **Subcapitolul III.1.1.** referitoare la contribuția contraionilor condensați la micșorarea dimensiunii ghemurilor macromoleculare ale derivaților de pululan (scăderea valorilor $\{\eta\}/[\eta]$) chiar la diluții mari.

Capitolul IV. COMPORTAREA ÎN DISPERSII APOASE A DERIVAȚILOR DE PULULAN, CURDLAN ȘI POLI(ETILENIMINĂ)

În cadrul acestui capitol este prezentat impactul unor parametri caracteristici polimerilor (doza, densitatea de sarcină, concentrația, lungimea lanțurilor grefate) și mediului de dispersie (conținutul de poluant, compoziția, pH) asupra eficienței de floclare a derivaților cationici ai pululanului (*P-g-pAPTAC*, *TMAP_x-P*), curdolanului (*TMAP_{0.4}-C*) și poli(etileniminei) (*TU₉-PEI*) în dispersii mono- și multicomponente care conțin particule de natură anorganică (oxizi metalici: *FeO* și *TiO₂*), organică (formulări comerciale de pesticide: Bordeaux mixture tip „MIF” – *BM*, Confidor Energy – *CE*, Confidor Oil – *CO*, Cabrio®Top – *CT*, Decis – *Dc*, Melody Compact 49 WG – *MC*, Novadim Progress – *NP*) și amestecuri ale acestora fie cu săruri, fie cu săruri și caolin.

IV.2. Influența parametrilor caracteristici polimerilor ionici: doza, densitatea de sarcină, lungimea lanțului grefat, masa moleculară, flexibilitatea catenei și concentrația soluției

Principalii indicatori prin intermediul cărora a fost evaluată eficiența de floclare a polimerilor investigați sunt: *doza optimă de polimer (DOP, mg L⁻¹)/fereastra de floclare (FW)*, care se referă la cantitatea/doza de polimer (*DP*)/intervalul *DP* necesară obținerii gradului de purificare dorit și *eficiența de îndepărtare (RE%)* etc.

IV.2.1. Influența dozei, densității de sarcină, lungimii lanțului grefat, masei moleculare, flexibilității catenei

Doza de polimer care reprezintă concentrația *PE* în amestec cu particulele de contaminanți din dispersie este unul dintre cei mai importanți parametri care afectează

procesul de floculare, investigarea influenței acestuia fiind necesară pentru stabilirea *dozei optime de polimer (DOP)* pentru fiecare sistem de separat.

Efectul *DP* asupra eficienței floculării a fost urmărit pentru toți polielectrolizii cationici utilizați ca floclanți. S-a constatat că impactul acestui parametru asupra comportării dispersiilor de oxizi sau pesticide a fost cel observat în mod obișnuit în procesele de floculare: valorile absorbantei reziduale au scăzut odată cu creșterea *DP* până la atingerea un minim la *DOP*, adăugarea în continuare de polimer conducând la restabilizarea dispersiei.

IV.2.1.1. Oxizi metalici

Influența dozelor de polimer $TMAP_x-P$ (Ghimici, **Nafureanu** et al., 2023a) și $TMAP_{0,4}-C$ asupra îndepărtării particulelor de FeO ($c_{FeO} = 0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) este prezentată în **Figurile IV.1-IV.2** și **Tabelul IV.1**.

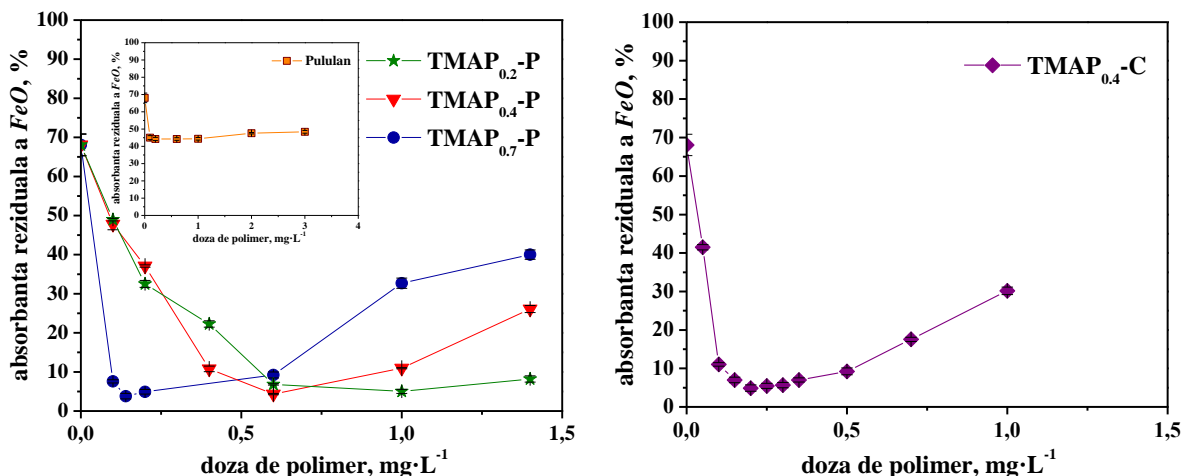


Figura IV.1-IV.2. Dependența absorbantei reziduale a FeO (%) de doza de polimer ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$):

$$c_p = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} (TMAP_x-P); c_p = 0,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} (TMAP_{0,4}-C); c_{FeO} = 0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}; \text{pH} = 7,1;$$

durată de sedimentare = 120 min.

Tabelul IV.1. Doza optimă a derivaților de polizaharide (*DOP*) pentru îndepărtarea particulelor de FeO și TiO_2

Polimer	Poluant	
	FeO	TiO_2
	<i>DOP</i> , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
$TMAP_{0,2}-P$	1	3
$TMAP_{0,4}-P$	0,6	2
$TMAP_{0,7}-P$	0,14	1,4
$TMAP_{0,4}-C$	0,2	1,5

Adăugarea derivaților de pululan și curdlan la suspensia de particule de FeO a condus la îndepărtarea treptată a acestora, ajungând ca la dozele optime (**Tabelul IV.1**) să fie înregistrate valori ale $RE\% > 95\%$. Această comportare poate fi explicată ținând cont de

caracteristicile oxizilor metalici și structura chimică a polimerilor. Valoarea pH-ului la *IEP* în cazul particulelor de *FeO* s-a înregistrat la 5,4, prin urmare la pH-ul nativ al suspensiei (7,1), acestea sunt încărcate negativ, așa cum s-a determinat și prin măsurători de potențial zeta ($\zeta = -26,7$ mV). Astfel, luând în considerare aceste informații, dar și prezența grupelor de sare cuaternară de amoniu pe lanțurile polimerilor și performanța slabă a probei de pululan nemodificată în separarea acestui tip de particule (eficiența de îndepărtare maximă în jur de 55%) (**Figura IV.1**, grafic inserat), se poate afirma că forțele de atracție electrostatică dintre grupele încărcate cu sarcini opuse ale polimerilor (pozitive) și cele de pe suprafața particulelor de *FeO* (negative) predomină în procesul de separare. Preponderența interacțiunilor electrostatice între partenerii din sistem este susținută și de scăderea valorilor *DOP* odată cu creșterea densității de sarcină (*conținutului de grupe ionice*) a lanțurilor polimerice, constatare observată și în cazul particulelor de *TiO₂* (**Tabelul IV.1**). O cantitate mai mare de grupe ionice pe lanțurile polimerice înseamnă o capacitate crescută a acestora de a atrage electrostatic sarcinile negative de pe suprafața particulelor de oxizi la doze de polimer mai mici. Valoarea *DOP* mai mică înregistrată în cazul *TMAP_{0,7}-P* față de *TMAP_{0,2}-P* este datorată și *conformației mai extinse* a lanțurilor de polimer (grupele ionice sunt mai accesibile) stabilită prin măsuratori vâscozimetrice și anume ($[\eta]_w = 45,30$ dL·g⁻¹ (*TMAP_{0,7}-P*) > $[\eta]_w = 24,63$ dL·g⁻¹ (*TMAP_{0,2}-P*)).

În cazul particulelor de *FeO*, creșterea eficacității de interacțiune cu *TMAP_x-P* odată cu mărirea conținutului de grupe ionice a fost reflectată și în dimensiunea flocoanelor (diametrul median – *D50*, μm) corespunzătoare *DOP* pentru fiecare probă de derivat de pululan: $D50_{FeO/TMAP0,2-P} = 5,23 \pm 0,16$ μm < $D50_{FeO/TMAP0,4-P} = 5,99 \pm 0,33$ μm < $D50_{FeO/TMAP0,7-P} = 8,32 \pm 0,39$ μm (**Figura IV.3**). Distribuția îngustă a dimensiunilor agregatelor *FeO/TMAP_x-P* și dimensiunea mică a acestora, comparativ cu cea a particulelor de *FeO* netratate ($D50_{FeO} = 2,19 \pm 0,02$ μm), sugerează că mecanismele bazate pe atracții electrostatice dintre particulele încărcate cu sarcini opuse (*neutralizarea sarcinii* sau *mozaic*) joacă rolul principal în separarea particulelor de *FeO*. Conform studiilor lui Claesson și colab. (1994), creșterea dimensiunii flocoanelor odată cu mărirea conținutului în grupe ionice a probei de polimer indică faptul că mecanismul *mozaic* prevalează în îndepărtarea particulelor de *FeO*.

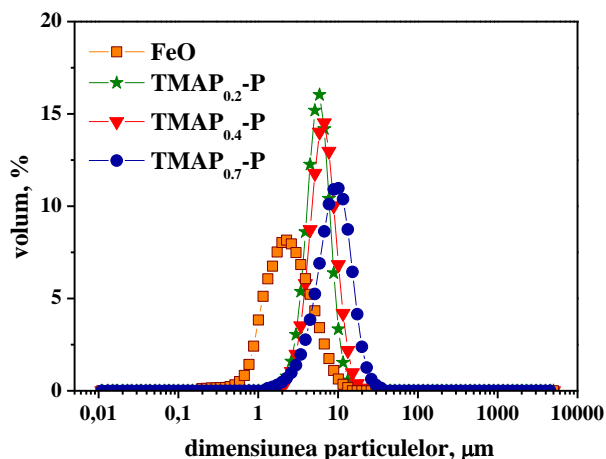


Figura IV.3. Distribuția dimensiunii particulelor de FeO în absența polimerilor și a agregatelor $FeO/TMAP_x-P$ obținute la DOP .

Măsurătorile de potențial zeta furnizează, de asemenea, clarificări privitoare la mecanismul implicat în separarea particulelor. După cum se poate observa în **Figura IV.4**, valorile ζ corespunzătoare DOP sunt negative pentru toate probele de polimer (-16,86 mV – $TMAP_{0.2-P}$; -15,46 mV – $TMAP_{0.4-P}$; -14,9 mV – $TMAP_{0.7-P}$), ceea ce pledează pentru mecanismul de floclurare *mozaic*, caz în care potențialul zeta corespunzător DOP nu trebuie să fie apropiat de zero (Bobacka and Eklund, 1999), ca în cazul mecanismului de *neutralizare a sarcinilor* (Kleimann et al., 2005).

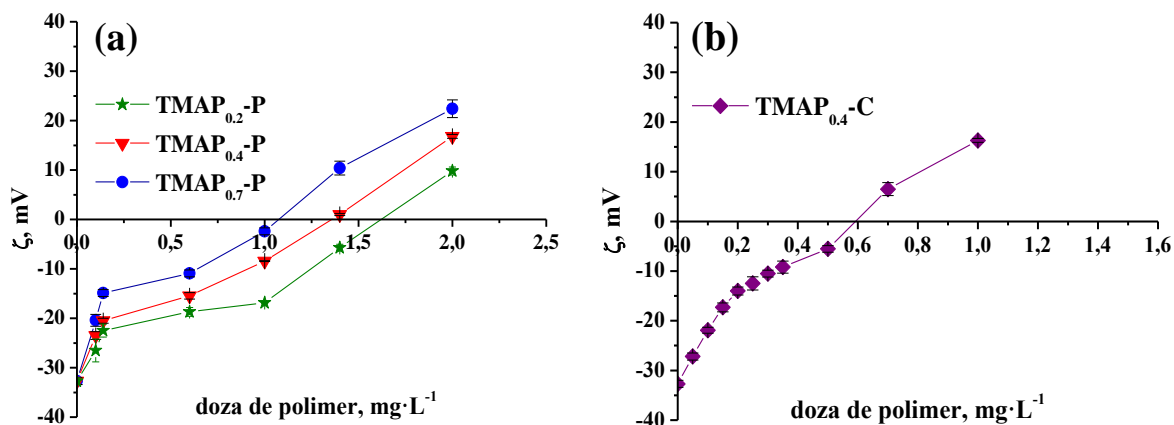


Figura IV.4. Dependenta potențialului zeta (ζ) de doza de polimer ($mg \cdot L^{-1}$) pentru: $TMAP_x-P$ (a) și $TMAP_{0.4-C}$ (b).

IV.2.1.2. Pesticide

Influența DP asupra procesului de floclurare a fost urmărită pentru sistemele:

- (i) $P-g-pAPTAC$ /pesticide (BM, CO, Dc, CE, NP) (Ghimici, **Nafureanu** et al., 2022) și
- (ii) $TMAP_x-P$ și $TMAP_{0.4-C}$ /fungicide (BM, Dt, MC) (Ghimici, **Nafureanu** et al., în evaluare).

Valorile DOP și ζ corespunzătoare sunt prezentate în **Tabelele IV.2-IV.3**.

(i) *P-g-pAPTAC*/pesticide (*BM, CO, Dc, NP*)

Tabelul IV.2. Valorile dozei optime de polimer (*DOP*) și a potențialului zeta (ζ) corespunzătoare *DOP* pentru probele *P-g-pAPTAC*

<i>Polimer</i>	<i>P-g-pAPTAC1</i>		<i>P-g-pAPTAC2</i>		<i>P-g-pAPTAC3</i>	
	<i>DOP</i> , <i>mg·L⁻¹</i>	ζ , <i>mV</i>	<i>DOP</i> , <i>mg·L⁻¹</i>	ζ , <i>mV</i>	<i>DOP</i> , <i>mg·L⁻¹</i>	ζ , <i>mV</i>
<i>BM</i>	10	-5	8 – 16	-10,5 – 2,9	8	-3,69
<i>CO</i>	1	-4,8	1	4,5	0,6	-0,88
<i>Dc</i>	1,4	-5,2	1,4	4,5	1	0,2
<i>NP</i>	22	-15 – -9,5	30	-14,7 – -8,6	18	-2,3

Rezultatele obținute scot în evidență diferențe în ceea ce privește *DOP*, valorile cele mai mici înregistrându-se pentru proba cu cel mai mare conținut în grupe ionice (*P-g-pAPTAC3*). De asemenea, valorile ζ corespunzătoare *DOP* sunt apropiate de zero, ceea ce indică faptul că separarea particulelor de pesticide s-a realizat, preponderent, prin intermediul mecanismului de *neutralizare a sarcinii*.

În cazul polimerilor cu același conținut de grupe ionice, dar lanțuri grefate de lungimi diferite (*P-g-pAPTAC1* și *P-g-pAPTAC2*) s-au constatat următoarele aspecte: (i) în cazul *CO* și *Dc* nu s-a observat vreun efect al lungimii lanțului grefat asupra *DOP*, valorile obținute fiind aceleași pentru ambele probe de polimer. Acest rezultat sugerează că interacțiunile de atracție electrostatică între grupele pozitive ale lanțurilor macromoleculare și cele cu sarcină negativă de pe particulele de insecticid joacă rolul dominant în separarea lor, fapt confirmat și de valorile ζ corespunzătoare *DOP*, apropiate de zero (**Tabelul IV.2**); (ii) pentru celelate două pesticide, valorile *DOP*/intervalul *DOP* au crescut atunci când a fost utilizat ca floclulant derivatul de polizaharidă cu lanțul grefat cel mai lung (*P-g-pAPTAC2*) datorită volumului hidrodinamic al ghemului macromolecular mai mare decât cel al *P-g-pAPTAC1*; acesta facilitează atașarea unui număr mai mare de particule de pesticide la grupele pozitive ale lanțului polimeric. Valorile ζ (corespunzătoare *DOP*), preponderent negative, sugerează implicarea mecanismelor de floclurare *mozaic sau prin punte* în separarea acestor particule de pesticide. În vederea discriminării între aceste două mecanisme, în cazul particulelor de fungicid *BM*, a fost efectuat un experiment cu o soluție salină de *P-g-pAPTAC2* (*NaCl* 0,1M) în care acesta a avut o comportare vâscozimetrie de polimer neutru; valoarea mare a gradului de îndepărtare *RE%* (70%) corespunzătoare *FW* = 6 mg L⁻¹ – 14 mg L⁻¹, indică rolul major al

mecanismul de floculare *prin punte* în îndepărtarea particulelor de *BM* în prezența derivatului de pululan cu cel mai lung lanț grefat. În separarea acestor pesticide nu sunt de neglijat nici contribuțiile interacțiunilor electrostatice între particulele din sistem, între grupele amidice ale polimerilor și ionii Cu^{2+} la separarea *BM* și a legăturilor de hidrogen stabilite între grupele amidice ale *NP* (dimetoatului) și cele ale polimerilor.

(ii) $\text{TMAP}_x\text{-P}$ și $\text{TMAP}_{0,4}\text{-C}$ /fungicide (*BM*, *Dt*, *MC*)

Rezultatele experimentale obținute în urma investigațiilor sistemelor formate din derivații de polizaharide și fungicide sunt prezentate în **Figura IV.14** și **Tabelul IV.3**.

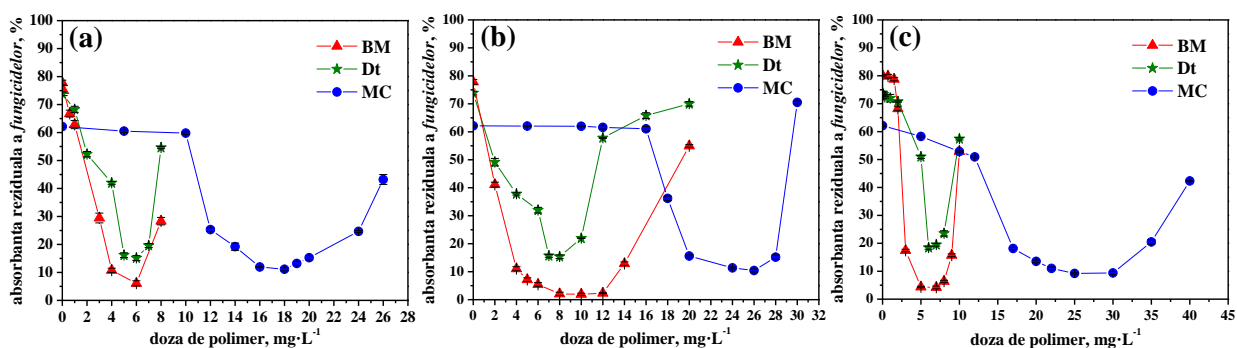


Figura IV.14. Dependența absorbânței reziduale a *fungicidelor* (%) de doza de polimer ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pentru: $\text{TMAP}_{0,7}\text{-P}$ (a), $\text{TMAP}_{0,4}\text{-P}$ (b), $\text{TMAP}_{0,4}\text{-C}$ (c); $c_{\text{BM}} = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{Dt}} = 0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{MC}} = 0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; durata de sedimentare: *BM* (120 min), *Dt* și *MC* (1200 min).

Tabelul IV.3. Valorile dozei optime de polimer (*DOP*) și potențialului zeta (ζ) corespunzătoare *DOP* pentru probele $\text{TMAP}_x\text{-P}$ și $\text{TMAP}_{0,4}\text{-C}$

<i>Proba de polimer</i>	<i>Fungicid</i>	<i>DOP</i> , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	ζ , <i>mV</i>
$\text{TMAP}_{0,7}\text{-P}$	<i>BM</i>	6	-1,30
	<i>Dt</i>	6	-4,60
	<i>MC</i>	16-18	-4,77
$\text{TMAP}_{0,4}\text{-P}$	<i>BM</i>	8-12	-11,16
	<i>Dt</i>	7-8	-20,80
	<i>MC</i>	24-26	-14,50
$\text{TMAP}_{0,4}\text{-C}$	<i>BM</i>	5-7	-12,15
	<i>Dt</i>	6	-24,3
	<i>MC</i>	25-30	-9,49

Scăderea absorbânței reziduale a fungicidelor (%) la adăugarea de polimeri se poate datora: (i) interacțiunilor electrostatice de atracție între sarcinile pozitive aflate pe lanțurile

polizaharidelor ($TMAP_x-P$ și $TMAP_{0,4}-C$) și cele negative de pe suprafața particulelor de fungicide, (ii) legăturilor necovalente de chelare ale Cu^{2+} din sulfatul de cupru (BM) și ale Mn^{2+} și Zn^{2+} din mancozeb (Dt) la grupa carbamat a $TMAP_x-P$, (iii) legăturilor de hidrogen stabilite între grupele aminice (Dt), amidice și carbamat ale iprovalicarbului, hidroxil ale oxiclururii de cupru (MC) și cele carbamat ale $TMAP_x-P$ și hidroxil ale derivaților de polizaharide (**Figura IV.15**).

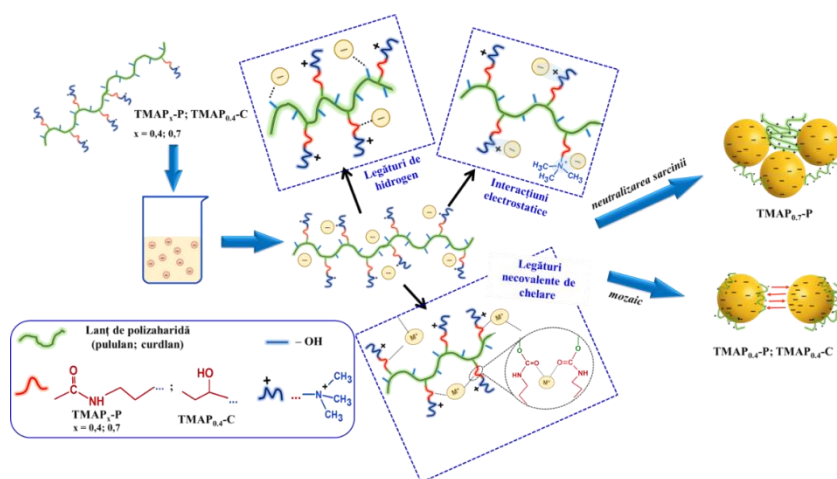


Figura IV.15. Reprezentarea schematică a posibilelor reacții și a mecanismelor de îndepărtare a fungicidelor.

Dovezi suplimentare pentru interacțiunile dintre polimeri și fungicide au fost aduse de măsurătorile EDX și examinarea morfologică a suprafeței particulelor (SEM). Astfel, prezența elementelor Mn , Zn , S pe suprafața flocoanelor Dt /derivați polizaharidici confirmă capacitatea polimerilor de a interacționa cu particulele de fungicid (**Figura IV.17**).

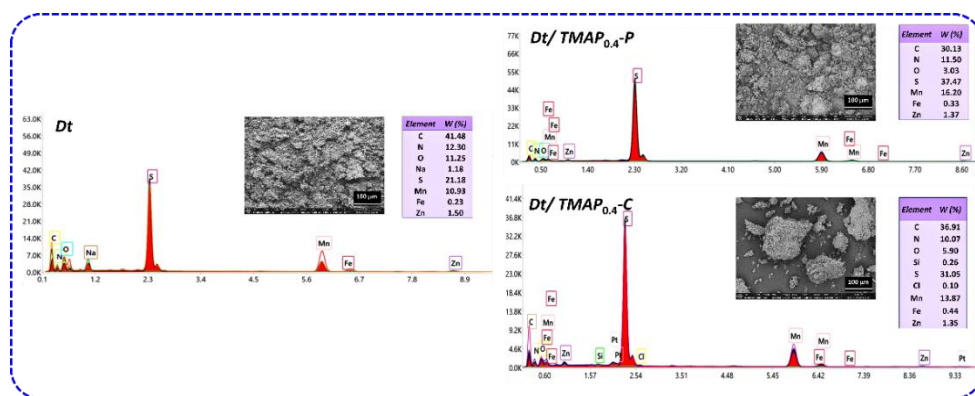


Figura IV.17. Spectrele EDX și imaginile SEM pentru particulele de fungicid și agregatele polymer/fungicid obținute la DOP.

Revenind la **Figura IV.14**, se pot observa diferențe în ceea ce privește eficiența de îndepărtare a poluanților indusă de modificarea, pe de o parte, a conținutului de grupe ionice, naturii și masei moleculare a derivatului de polizaharidă și, pe de altă parte, a tipului de fungicid. Astfel, din aceste grafice dar și din valorile DOP (**Tabelul IV.3**), pentru același

fungicid și derivații de pululan ca floclanți, se constată că (i) valorile absorbantei reziduale (%) sunt destul de apropiate, între 2% – 6% pentru *BM*, în jur de 15% pentru *Dt* și între 10% – 11% pentru *MC*; (ii) valorile *DOP* scad cu creșterea conținutului de grupe ionice. Aceste rezultate au condus la presupunerea, confirmată și valorile ζ apropiate de zero în cazul *TMAP*_{0,7}-*P* (**Tabelul IV.3**), că mecanismul *de neutralizare a sarcinilor* este cel dominant în agregarea particulelor de fungicide. În ceea ce privește ceilalți doi polimeri, valorile ζ corespunzătoare *DOP* sunt negative (**Tabelul IV.3**), ceea ce înseamnă că mecanismele de floclare *mozaic* sau *punte* pot juca un rol în separarea particulelor. În vederea discriminării între mecanismele bazate pe forțele de atracție electrostatică și cel punte, s-a efectuat următorul experiment: suspensiile de fungicide deja separate cu dozele optime ale *TMAP*_{0,4}-*P* și *TMAP*_{0,4}-*C* au fost agitate timp de 60 minute la 500 rpm. După un timp de sedimentare de 10 min au fost măsurate absorbantele reziduale ale supernatantului, valorile fiind comparate cu cele obținute înaintea redispersării. Rezultatele acestui experiment sunt prezentate în **Figura IV.20**.

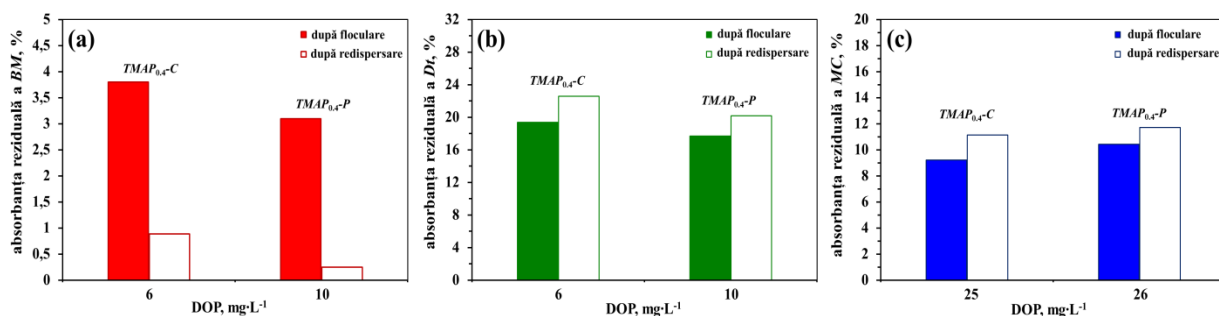


Figura IV.20. Absorbanta reziduală a fungicidelor (%) după floclare (simboluri solide) și după redispersare (simboluri goale) pentru agregatele obținute între *TMAP*_{0,4}-*C* și *TMAP*_{0,4}-*P* cu *BM* (a), *Dt* (b), *MC* (c) la *DOP*.

Analiza datelor experimentale evidențiază valori apropiate ale absorbantei reziduale a supernatantului atât înainte, cât și după redispersarea agregatelor fungicid/derivați de polizaharide; diferențe mai mici de 3%. Aceste rezultate susțin, conform lui Yan și colab. (2004), că mecanismele bazate pe forțele electrostatice (*mozaic*) predomină în procesul de îndepărtare a tuturor fungicidelor de către cei doi polimeri. Prevalența acestui mecanism este surprinzătoare în cazul derivatului de curdlan *TMAP*_{0,4}-*C*, având în vedere masa moleculară mai mare (1000 kDa) și flexibilitatea mai mică a lanțului (parametrul de rigiditate, $B = 0,067$) față de cele ale pululanului ($M_w = 200$ kDa) și *TMAP*_{0,4}-*P* ($B = 0,160$) (vezi **Subcapitolului**

III.1.2.2), deoarece polimerii cu masă moleculară mai mare, realizează de obicei floclarea prin mecanismul de *legare prin punte*.

IV.2.2. Influența concentrației soluției de polimer

Concentrația soluției de polimer, c_p , se referă la concentrația soluției stoc de polielectrolit adăugat în dispersia de contaminant. Conformația lanțurilor polimerice poate varia în funcție de regimurile de concentrație, ceea ce poate conduce la modificarea unor proprietăți ale soluțiilor de PE, inclusiv a celei de floclare.

Pentru a evalua impactul acestui parametru asupra capacității derivaților de pululan și curdlan de a separa oxizi metalici, au fost efectuate teste de floclare a particulelor de FeO cu soluții de $TMAP_{0,4-P}$ având c_p : $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ și $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Ghimici, Nafureanu et al., 2023) și $TMAP_{0,4-C}$ (având c_p : $0,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ și $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

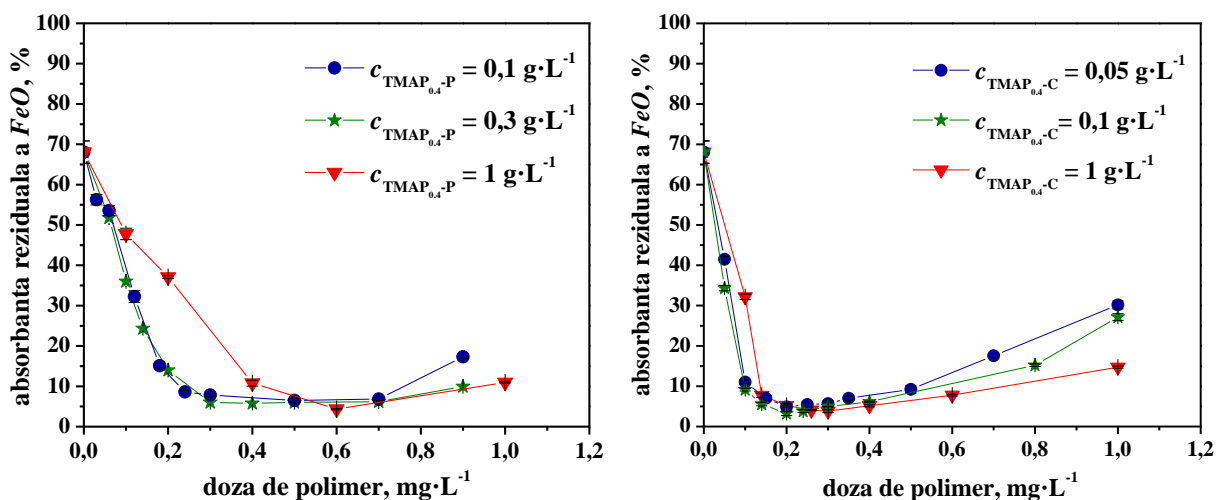


Figura IV.25-IV.26. Dependența absorbanței reziduale a FeO (%) de doza de polimer ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); $c_{FeO} = 0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; durată de sedimentare = 120 min.

Impactul important al acestui parametru a fost observat asupra valorilor DOP . Astfel, pentru proba $TMAP_{0,4-P}$, cea mai mică valoare DOP ($0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) s-a obținut pentru $c_p = 0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, iar în cazul $TMAP_{0,4-C}$, valoarea DOP a rămas aceeași ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pentru $c_p = 0,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ și $c_p = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Probabil în soluțiile cu c_p apropiat de c^* ($c^* = 0,34 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($TMAP_{0,4-P}$) și $c^* = 0,08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($TMAP_{0,4-C}$)), lanțurile polimerice au o aranjare mai favorabilă pe suprafața particulei de FeO decât în celelalte cazuri, îmbunătățind, astfel, procesul de floclare.

IV.3. Influența parametrilor caracteristici mediului: concentrația, compoziția și pH-ul dispersiei de poluant

IV.3.1. Influența concentrației dispersiei de poluant

Întrucât apele uzate reale pot conține diferite cantități de poluanți, este importantă studierea impactului conținutului acestora asupra procesului de separare. Efectul acestui parametru asupra eficienței polimerilor ca floculanți a fost urmărit pentru următoarele sisteme:

- (i) $TMAP_{0,7}\text{-P/FeO}$ (Ghimici, **Nafureanu** et al., 2023a),
- (ii) $TMAP_{0,4}\text{-C/FeO}$, $P\text{-}g\text{-}pAPTAC3$ și/sau $P\text{-}g\text{-}pAPTAC2/\text{pesticide}$ (Ghimici, **Nafureanu** et al., 2022) și
- (iii) $TU_9\text{-PEI}/\text{fungicide}$ (Ghimici, **Nafureanu** et al., 2023b).

Rezultatele experimentelor au arătat o scădere a valorilor DOP și a eficienței procesului de separare odată cu micșorarea concentrației dispersiei, așa cum este ilustrat în **Figura IV.32** și **Tabelele IV.4-IV.5**.

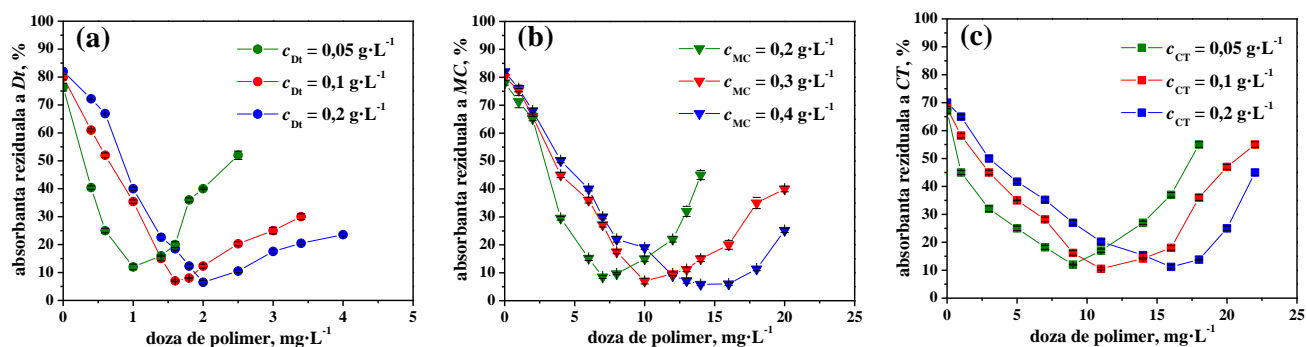


Figura IV.32. Dependența absorbantei reziduale a *fungicidelor* (%) de doza de $TU_9\text{-PEI}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pentru D_t (a), MC (b), CT (c); $c_p = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; durată de sedimentare = 1200 min.

Tabelul IV.4. Doza optimă de polimer (DOP) pentru derivații $P\text{-}g\text{-}pAPTAC$ și eficiența de îndepărtare ($RE\%$) corespunzătoare concentrației dispersiei de pesticid

<i>Polimer</i>	$c_{\text{disp.}}$ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<i>P-g-pAPTAC2</i>		<i>P-g-pAPTAC3</i>	
		<i>DOP</i> , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<i>RE</i> , %	<i>DOP</i> , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<i>RE</i> , %
<i>BM</i>	0,25	10	92,8	6	95
	0,5	14	97,82	8	95,1
<i>Dc^a</i>	0,01	0,8	75	–	–
	0,02	1,4	83,5	–	–
	0,04	1,4	87,7	1	89,5

<i>CE</i>	0,1	1,6	79,8	1	82
	0,2	1,8	85,2	1,4	87,3
	0,3	2,2	87,5	2	90
<i>NP^a</i>	0,5	20	85,8	14	84,4
	0,7	30	92,47	18	92,78

^a *c* (% , v/v).

Tabelul IV.5. Doza optimă de polimer (*DOP*) pentru *TU₉-PEI* și eficiența de îndepărtare (*RE*%) corespunzătoare concentrației dispersiei de pesticid

<i>Fungicid</i>	<i>Dt</i>			<i>MC</i>			<i>CT</i>		
	<i>c_{disp}</i> , <i>g·L⁻¹</i>	<i>DOP</i> , <i>mg·L⁻¹</i>	<i>RE</i> , %	<i>c_{disp}</i> , <i>g·L⁻¹</i>	<i>DOP</i> , <i>mg·L⁻¹</i>	<i>RE</i> , %	<i>c_{disp}</i> , <i>g·L⁻¹</i>	<i>DOP</i> , <i>mg·L⁻¹</i>	<i>RE</i> , %
<i>TU₉-PEI</i>	0,05	1	88	0,2	7	91,5	0,05	9	8
	0,1	1,6	93	0,3	10	93	0,1	11	88,8
	0,2	2	93,5	0,4	14	94,1	0,2	16	89,5

Conținutul mai redus de particule de poluant în dispersie conduce, pe de o parte, la o cantitate mai mică de lanțuri polimerice necesară realizării celui mai înalt grad de separare a particulelor de pesticide și, pe de altă parte, la o frecvență mai mică de coliziune, și de aici probabilitatea mai scăzută de agregare a acestora.

IV.3.2. Influența compoziției dispersiilor

Apele uzate reale pot conține simultan diferiți poluanți care pot prezenta efect toxic sinergic (oxizi metalici, coloranți, pesticide, săruri, particule de argile etc.) și influența, într-o anumită măsură, capacitatea de floclurare a unui polimer. De aceea, în cadrul acestor investigații a fost testată performanța derivaților de pululan, curdlan și poli(etililenimină) în îndepărtarea formulărilor complexe de fungicide și oxizilor metalici din dispersii bi- și multicomponente, după cum urmează:

1. *TMAP_{0.4}-P* și *TMAP_{0.4}-C* (Ghimici, Nafureanu et al., în evaluare)

a) fungicide/săruri (mono- sau bivalente) (*NaCl*, *NaNO₃*, *Na₂SO₄*, $c_s = 1 \cdot 10^{-3}$ M)

b) fungicide în prezența amestecurilor de săruri (*NaCl*, *NaNO₃*, *MgCl₂*, *CaCl₂*, *Na₂SO₄*; $c_s = 1 \cdot 10^{-3}$ M) și caolin ($c_{caolin} = 0,2$ g·L⁻¹).

2. *TMAP_{0.7}-P* și *TMPAP_{0.4}-C* (Ghimici, Nafureanu et al., 2023a)

a) FeO în prezența amestecurilor de săruri ($NaCl$, $NaNO_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 ; $c_s = 1 \cdot 10^{-3} M$) și caolin ($c_{caolin} = 0,2 g \cdot L^{-1}$);

b) FeO/TiO_2 (g/g, 1/1) ($c_{oxid} = 0,2 g \cdot L^{-1}$).

3. TU₉-PEI/ amestec de fungicide Dt , MC și CT ($c_{fung} = 0,1 g L^{-1}$) (Ghimici, Nafureanu et al., 2023b).

I. TMAP_{0.4}-P și TMAP_{0.4}-C – fungicide/săruri

Rezultatele eficienței probelor $TMAP_{0.4}-P$ și $TMAP_{0.4}-C$ în îndepărtarea fungicidului MC în prezența $NaCl$, $NaNO_3$ și Na_2SO_4 sunt prezentate în **Figurile IV.33-IV.34**.

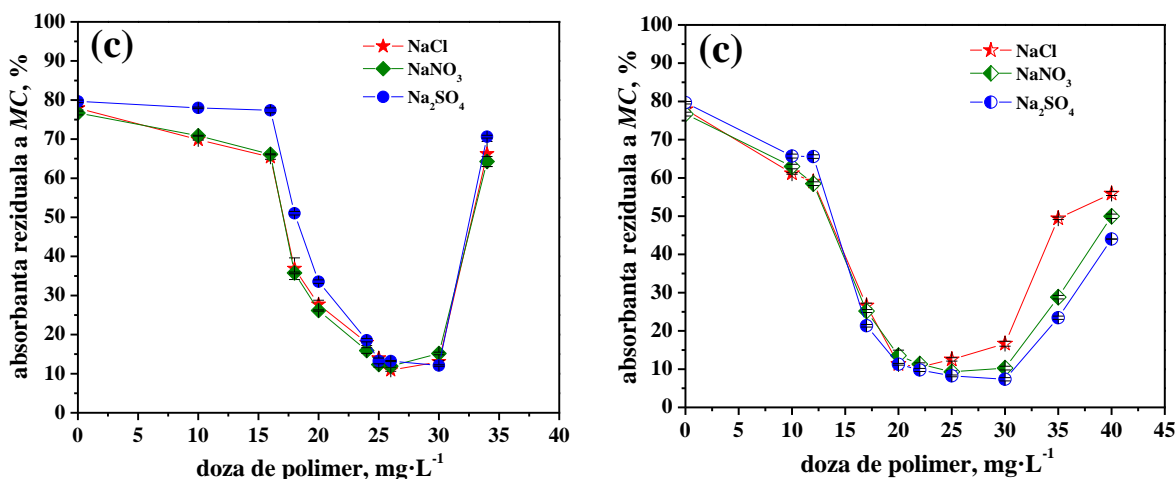


Figura IV.33-IV.34. Dependența absorbânței reziduale a MC (%) de doza de polimer ($mg \cdot L^{-1}$) în prezența sărurilor; $c_p = 1 g \cdot L^{-1}$ ($TMAP_{0.4}-P$); $c_p = 0,05 g \cdot L^{-1}$ ($TMAP_{0.4}-C$); $c_{MC} = 0,4 g \cdot L^{-1}$; $c_s = 1 \cdot 10^{-3} M$, durată de sedimentare = 1200 min.

Ca și în cazul celorlate două fungicide prezentate în teză, prezența sărurilor nu a scăzut capacitatea de floculare a polimerilor, gradul de îndepărtare a MC fiind doar cu aproximativ 7% mai mic decât cel înregistrat în cazul dispersiilor preparate în apă. Explicația pentru aceste rezultate ar putea fi aceea că soluțiile de polizaharide chiar dacă sunt preparate în apă în absența sării, interacționează cu particulele de fungicid dispersate în mediu salin. Prin urmare, o parte din sarcinile pozitive de pe lanțurile macromoleculare ar putea fi neutralizate de contraionii sării, ceea ce are ca urmare încolăcirea, într-o anumită măsură, a acestora, așa cum a fost demonstrat prin măsurători vâscozimetrice (**Capitolul III**).

3. TU_9-PEI – amestec de fungicide Dt , MC și CT

În **Figura IV.39a** poate fi observată eficacitatea ridicată a acestui polimer în reducerea conținutului de amestec de fungicide (aproximativ 90%), în intervalul DOP cuprins între $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ și $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Particulele inițiale ale amestecului de fungicide de dimensiune mică ($D50 = 1,892 \text{ }\mu\text{m}$) (**Figura IV.39b**) și dispersate (**Figura IV.39c**) s-au agregat în prezența TU_9-PEI , conducând la flocoane de dimensiuni mai mari ($D50 = 18,86 \text{ }\mu\text{m}$), așa cum se observă în **Figura IV.39b** și **Figura IV.39d**.

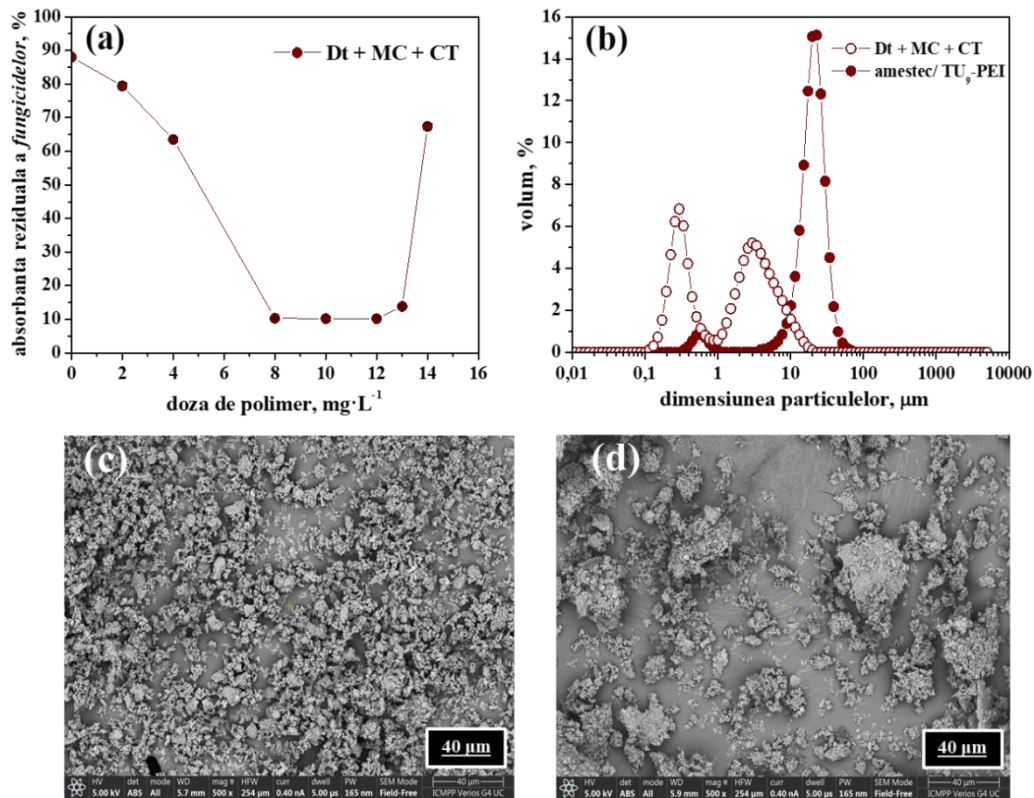


Figura IV.39. Dependența absorbânței reziduale a amestecurilor de *fungicide* (%) de doza de polimer ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$): $Dt+MC+CT$; $c_{\text{fung}} = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_p = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, durată de sedimentare = 1200 min (a); Distribuția dimensiunii particulelor pentru particulele inițiale de amestec de fungicide (\circ) și agregate obținute în prezența TU_9-PEI (\bullet) la DOP (b); Imaginile SEM ale particulelor inițiale de amestec de fungicide (c) și agregatelor obținute în prezența TU_9-PEI (d).

IV.3.3. Influența pH-ului mediului

Este bine cunoscut faptul că în apele uzate reale, pH-ul suspensiei se poate modifica din cauza condițiilor de mediu, afectând fie conținutul de grupe ionice de pe lanțurile polimerice (deci, conformația lor), fie numărul de sarcini de pe suprafața particulelor sau ambele; procesul de floculare poate fi îmbunătățit sau nu.

Pentru a testa influența acestui parametru asupra eficacității floculării au fost efectuate experimente folosind sistemele:

1. $TMAP_{0,7-P/FeO}$ (Ghimici, **Nafureanu** et al., 2023a);
2. $TMAP_{0,4-P}$ și $TMAP_{0,4-C}$ /fungicide *BM, Dt, MC* (Ghimici, **Nafureanu** et al., în evaluare).

În cazul primului sistem, a fost testată abilitatea de floculare a derivatului de pululan în suspensii de FeO cu $pH = 9,5$. pH-ul suspensiei a fost ajustat utilizând soluție de $NaOH$ 0,1 M.

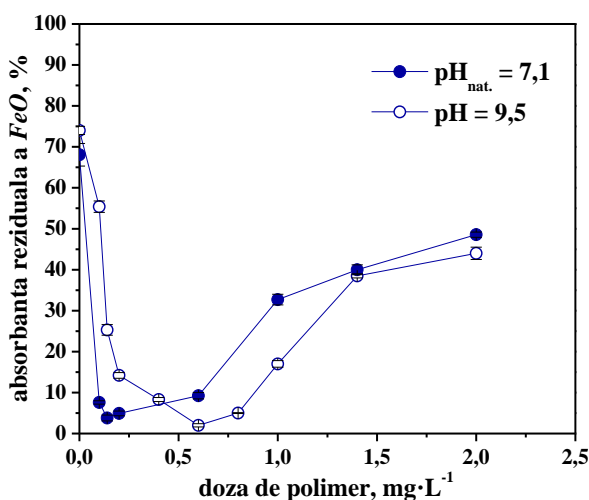


Figura IV.40. Dependența absorbanta reziduală a FeO (%) de doza de $TMAP_{0,7-P}$ ($mg \cdot L^{-1}$) la pH diferit; $c_p = 1 g \cdot L^{-1}$, $c_{FeO} = 0,4 g \cdot L^{-1}$; durată de sedimentare = 120 min.

$TMAP_{0,7-P}$ este un polielectrolit tare, ceea ce înseamnă că grupele de pe lanț sunt complet ionizate indiferent de valoarea pH-ului și, în consecință, conformația sa nu depinde de acest parametru. În ceea ce privește particulele de FeO , creșterea pH-ului mediului de la cel natural ($pH = 7,1$) la $pH = 9,5$ a determinat o creștere a valorilor ζ (de la $-26,7$ mV la $-47,6$ mV), ceea ce indică o mărire a concentrației speciilor negative pe suprafața particulelor de oxid față de cea la pH-ul natural. Acest fapt a condus, pe de o parte la o creștere a valorii DOP la $6 mg \cdot L^{-1}$ față de $0,14 mg \cdot L^{-1}$ obținut la pH-ul mai mic, și, pe de altă parte, la o ușoară mărire a maximului eficienței de eliminare a particulelor de FeO (98% față de 96%) datorită atracției electrostatice mai puternice între particulele de FeO și grupările pozitive ale $TMAP_{0,7-P}$.

IV.4. Utilizarea flocoanelor FeO/caolin – derivați de polizaharide pentru îndepărtarea fungicidului Bordeaux mixture din dispersii model

Utilizarea metodei de floculare în procesul de purificare a apelor uzate implică, pe lângă obținerea unui supernatant limpede, și producerea unei cantități mari de nămol care conține multă apă și poluanți nedoriți (contaminanții îndepărtați, coagulanți – săruri de aluminiu, fier, floculanți – polimeri, microorganisme etc.), fapt care a provocat comunitatea științifică să găsească soluții pentru o gestionare adecvată a nămolului. De-a lungul timpului, s-au dezvoltat unele metode de eliminare a acestuia (incinerare, depozitare pe diverse terenuri, evacuare în mare, carbonizare, comprimare în blocuri de construcție), fiecare cu avantaje și dezavantaje (costisitoare sau dificil de aplicat). Utilizarea nămolurilor de canalizare și a celor industriale ca adsorbanti pentru diferiți poluanți (metale grele, coloranți, compuși fenolici etc.) s-a dovedit a fi una dintre cele mai rentabile și ecologice alternative pentru gestionarea nămolurilor. Îndepărtarea pesticidelor din apele uzate rezultate din producția de pesticide sau din domeniul agriculturii prin utilizarea nămolurilor este raportată, însă, foarte rar (Hu et al., 2011).

În acest context au fost selectate flocoanele obținute în urma separării particulelor de *FeO* sau caolin în prezența probelor de *TMAP_{0.7-P}* și *TMAP_{0.4-C}* pentru îndepărtarea fungicidului *BM* din dispersii apoase model. În urma unor teste preliminare s-a constatat faptul că perioada de agitare nu a influențat procesul de separare, gradul de îndepărtare a fungicidului crescând cu durata de sedimentare.

În cazul utilizării flocoanelor *FeO/TMAP_{0.7-P}* și *FeO/TMAP_{0.4-C}*, datele reprezentate în **Figura IV.43** arată o scădere a conținutului de fungicid din dispersia model odată cu creșterea cantității de flocoane până la o doză de 0,5 g de flocoane/50 mL suspensie; absorbanța reziduală *BM*, după 48 ore durată de sedimentare, este de aproximativ 10% în cazul utilizării flocoanelor *FeO/TMAP_{0.7-P}* și de aproximativ 24% în cazul utilizării flocoanelor *FeO/TMAP_{0.4-C}*.

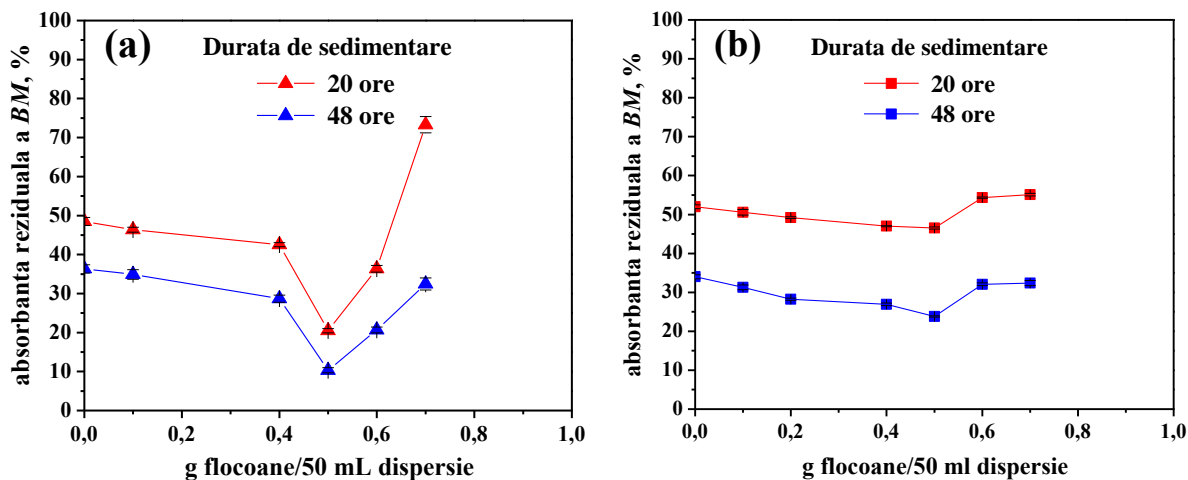


Figura IV.43. Dependența asorbantei reziduale a *BM* (%) de doza de flocoane (g/50 mL dispersie) pentru: *FeO/TMAP*_{0.7-P} (a), *FeO/TMAP*_{0.4-C} (b); $c_{BM} = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dovezi suplimentare pentru adsorbția particulelor *BM* de către flocoanele *FeO*/derivați de polizaharide au fost obținute prin măsurători ale distribuției dimensiunii particulelor (**Tabelul IV.9**).

Tabelul IV.9. Diametrul median al particulelor (D_{50} , μm) de *BM* și flocoanelor obținute la *DOP*

<i>Particule/Flocoane</i>	<i>D₅₀, μm</i>
<i>BM</i>	$0,266 \pm 0,15$
<i>FeO/TMAP</i> _{0.7-P}	$8,32 \pm 0,39$
<i>FeO/TMAP</i> _{0.4-C}	$10,29 \pm 0,24$
<i>BM-FeO/TMAP</i> _{0.7-P}	$40 \pm 2,36$
<i>BM-FeO/TMAP</i> _{0.4-C}	$28,7 \pm 0,91$

Dimensiunile mai mari ale flocoanelor *BM-FeO*/derivați de polizaharide confirmă abilitatea *FeO*/derivați de polizaharide de a reține particulele de *BM* din dispersie.

Capitolul V. CONCLUZII GENERALE

Studiile efectuate în cadrul acestei teze s-au axat pe două direcții de cercetare, și anume:

1. Comportarea în soluții apoase (vâscozimetrică și conductometrică) a unor derivați de pululan și curdlan
2. Comportarea în dispersii apoase model a unor derivați de pululan, curdlan și poli(etilenimină)

1. Investigațiile referitoare la impactul unor parametri, precum densitatea de sarcină (ξ), concentrația soluțiilor de polimeri (c_p), masa moleculară a polizaharidei de plecare (M_w), flexibilitatea catenei (parametrul de rigiditate – B), concentrația și natura sării (c_s) asupra comportării vâscozimetrice a unor derivați de pululan și curdlan ($TMAP_{x-P}$ și $TMAP_{0,4-C}$) și conductometrice a derivaților de pululan ($TMAP_{x-P}$) au condus la următoarele concluzii:

Studiul vâscozimetric

✚ Polimerii studiați au prezentat o comportare vâscozimetrică tipică polielectroliților în soluții apoase fără sare ($c_p = 8,36 \cdot 10^{-4} - 0,5 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$) și în soluții saline (NaCl) cu c_s între $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ și $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($TMAP_{0,4-P}$) și $c_s = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($TMAP_{0,4-C}$), valorile vâscozității reduse crescând odată cu diluția;

✚ Dependența vâscozității de concentrația polimerului a fost discutată în termenii modelelor Wolf și Fedors care au permis determinarea vâscozității intrinseci; cele două metode au condus la valori apropiate pentru $[\eta]$;

✚ Valorile $[\eta]$ au crescut odată cu mărirea ξ și scăderea c_s datorită numărului mai mare de sarcini de pe lanțurile de polimer implicate în interacțiunile de repulsie electrostatică;

✚ La aceeași valoare a gradului de substituție (GS), s-au înregistrat valori mai mari pentru $[\eta]$ în cazul probei cu M_w mai mare și flexibilitate mai mică ($TMAP_{0,4-C}$), comparativ cu $TMAP_{0,4-P}$;

✚ Valorile parametrului de rigiditate (B) sunt caracteristice lanțurilor flexibile pentru $TMAP_{0,4-P}$ și cele semiflexibile pentru $TMAP_{0,4-C}$;

✚ Reducerea dimensiunii ghemului macromolecular, exprimată în volum hidrodinamic specific redus ($\{\eta\}/[\eta]$), a fost mai mare (i) pentru $TMAP_{0,4-P}$ decât pentru $TMAP_{0,4-C}$ în soluții apoase în absența sărurilor și (ii) pentru ambii derivați de polizaharide în soluțiile saline conținând contraioni monovalenți (NaCl , NaBr , NaI) decât în cazul celor bi-/trivalenți (Na_2SO_4 și Na_3PO_4); anionii multivalenți se pot lega la grupe ionice aflate pe lanțuri polimerice diferite (asocieri intermoleculare).

✚ Valorile $[\eta]$ au scăzut odată cu creșterea razei ionice a contraionilor (argument pentru legarea în „atmosferă ionică” la grupele ionice ale poliionilor) și a valenței acestora.

Studiul conductometric

✚ Valorile experimentale ale conductivității echivalente (Λ) și parametrului de interacțiune (f) determinate pe un interval larg de concentrații ($c_p = 2,999 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) au crescut odată cu scăderea c_p , mai pronunțat la valori ale c_p mai mici decât concentrația critică de impachetare ($c_p < c^*$);

✚ Valorile Λ scad odată cu creșterea ξ și c_s datorită reducerii numărului de contraioni liberi care participă la transportul curentului;

✚ Descrșterea valorilor experimentale ale Λ pe tot intervalul ξ studiat sugerează că, în cazul acestor polizaharide, contraionii pot condensa, indiferent de poziția ξ față de ξ_{cr} ;

✚ Parametrii conductometrici experimentali (Λ și f) obținuți pentru derivații de pululan în apă au fost comparați cu cei calculați conform teoriei lui Manning; valorile experimentale au fost mai mici decât cele teoretice pe tot domeniul de concentrație investigat.

2. Rezultatele obținute în urma studiului influenței parametrilor caracteristici polimerilor ionici (ξ , lungimea și conținutul lanțurilor grefate, doza de polimer (DP) și c_p) și mediului de dispersie (compoziția – concentrația și natura diferiților poluanți, pH-ul) asupra eficienței derivaților cationici de pululan ($TMAP_x-P$, $P-g-pAPTAC$), curdlan ($TMAP_{0.4}-P$) și poli(etilenimină) (TU_9-PEI) de a îndepărta oxizi metalici (FeO , TiO_2) și formulări comerciale de pesticide (BM , CO , CE , CT , Dc , Dt , MC , NP) din dispersii model mono/-multicomponente au condus la următoarele concluzii:

✚ Derivații de polizaharide utilizați în aceste studii sunt flocluanți eficienți pentru îndepărtarea poluanților anorganici și organici investigați; valorile eficienței de îndepărtare ($RE\%$) corespunzătoare dozelor optime de polimer (DOP) fiind cuprinse între (70% – 95%) pentru oxizii metalici și (70% – 98%) pentru pesticide;

✚ Creșterea conținutului de grupe ionice a derivaților $TMAP_x-P$ și $P-g-pAPTAC$ a condus la scăderea cantității de polimer necesară obținerii gradului maxim de îndepărtare a particulelor de oxizi metalici sau pesticide (DOP); un număr mai mare de sarcini pozitive pe lanțul macromolecular intensifică forțele de atracție electrostatică a speciilor negative de pe suprafața particulelor de poluant;

✚ Derivatul de pululan cu lanțuri grefate mai lungi (*P-g-pAPTAC2*) a prezentat o fereastră de floclare mai mare – *FW* decât cei cu lanțuri mai scurte, indiferent de pesticidele investigate;

✚ Masa moleculară și flexibilitatea lanțurilor de polizaharide nu au influențat gradul de îndepărtare a fungicidelor și mecanismul de floclare a acestora;

✚ În cazul particulelor de *FeO*, concentrația soluției de polimeri (c_p) a influențat valorile *DOP* care au fost mai mici pentru c_p situate în apropierea concentrațiilor critice de împachetare c^* ;

✚ Atât valorile *DOP* cât și *RE%* s-au mărit odată cu creșterea cantității particulelor de *FeO* și pesticide în dispersie; un conținut mai mare de poluant a necesitat mai mult polimer pentru neutralizare și agregare;

✚ Pentru același poluant organic (*Dt*, *MC* și *CT*), valorile *DOP* au fost mai mici în cazul derivatului cationic sintetic (*TU₉-PEI*) decât în cazul derivaților cationici de polizaharide;

✚ Dispersiile de fungicide și oxizi metalici preparate în mediu bazic au avut nevoie de cantități mai mari de polimer (sarcini pozitive) pentru a realiza o floclare eficientă;

✚ Toți polimerii ionici investigați s-au dovedit a fi buni floclanți pentru oxizii metalici sau pesticide din amestecuri bi- și multicomponente (oxizi, pesticide, săruri, caolin);

✚ Flocoanele *FeO* sau *caolin/derivați de polizaharide* au prezentat o eficiență bună de separare a particulelor de fungicid *BM* din dispersie model (*RE%* între 76% – 95%);

Polimerii cei mai performanți în termeni de DOP/FW au fost:

Oxizi metalici:

TMAP_{0.7-P}; *TMAP_{0.4-P}* și *TMAP_{0.4-C}*

Fungicide:

BM: TMAP_{0.4-P}, *TMAP_{0.4-C}* și

P-g-pAPTAC2

Dt: TU_{9-PEI} și *TMAP_{0.4-C}*

MC: TU_{9-PEI} și *TMAP_{0.7-P}*

Insecticide:

Dc, CE, CO: P-g-pAPTAC3

NP: P-g-pAPTAC2

Bibliografie selectivă

- Bhattarai, A., Ghimire, Y., 2020. A Review on Polyelectrolytes (PES) and Polyelectrolyte Complexes (PECs). *Int. J. Eng. Res. Technol.* 9.
- Bobacka, V., Eklund, D., 1999. The influence of charge density of cationic starch on dissolved and colloidal material from peroxide bleached thermomechanical pulp. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 152, 285–291.
- Claesson, P.M., Dahlgren, M.A.G., Eriksson, L., 1994. Forces between polyelectrolyte-coated surfaces: relations between surface interaction and floc properties. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 93, 293–303.
- Constantin, M., Bucatariu, S., Ursu, L., Butnaru, M., Daraba, O.M., Burlui, A.M., Fundueanu, G., 2019. Novel cationic and hydrophobic pullulan derivatives as DNA carriers. *Cellul. Chem. Technol.* 53, 695–707.
- Dautzenberg, H. (Ed.), 1994. *Polyelectrolytes: formation, characterization, and application.* Hanser Publishers ; Hanser/Gardner, Munich ; New York : Cincinnati.
- Dobrynin, A.V., Colby, R.H., Rubinstein, M., 1995. Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions. *Macromolecules* 28, 1859–1871.
- Fedors, R.F., 1979. An equation suitable for describing the viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions. *Polymer* 20, 225–228.
- Frisch, H.L., Simha, R., 1956. Chapter 14 - The viscosity of colloidal suspensions and macromolecular solutions, in: Eirich, F.R. (Ed.), *Rheology.* Academic Press, pp. 525–613.
- Ganie, S.A., Rather, L.J., Assiri, M.A., Li, Q., 2024. Recent innovations (2020–2023) in the approaches for the chemical functionalization of curdlan and pullulan: A mini-review. *Int. J. Biol. Macromol.* 260, 129412.
- Ghimici, L., Constantin, M., Fundueanu, G., 2010. Novel biodegradable flocculating agents based on pullulan. *J. Hazard. Mater.* 181, 351–358.
- Ghimici, L., Nichifor, M., 2018. Dextran derivatives application as flocculants. *Carbohydr. Polym.* 190, 162–174.
- Ghimici, L., Constantin, M., Nafureanu, M.-M., 2022. Grafted Pullulan Derivatives for Reducing the Content of Some Pesticides from Simulated Wastewater. *Polymers* 14, 2663.

- Ghimici, L., Nafureanu, M.M., Constantin, M., 2023a. Cationic Pullulan Derivatives Based Flocculants for Removal of Some Metal Oxides from Simulated Wastewater. *Int. J. Mol. Sci.* 24, 4383.
- Ghimici, L., Ghiorghiță, C.-A., Năfureanu, M.-M., 2023b. Abatement of some commercial fungicide content from model dispersions by a new thiourea-graft-polyethyleneimine derivative. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30, 67539–67551.
- Ghiorghita, C.-A., Ghimici, L., Ailiesei, G.-L., 2021. Synthesis of Thiourea-Graft-Polyethyleneimine and Its Performance in Flocculation of Some Inorganic Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60, 5167–5175.
- Hu, Y.S., Zhao, Y.Q., Sorohan, B., 2011. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination* 271, 150–156.
- Huggins, M.L., 1942. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2716–2718.
- Kleimann, J., Gehin-Delval, C., Auweter, H., Borkovec, M., 2005. Super-Stoichiometric Charge Neutralization in Particle–Polyelectrolyte Systems. *Langmuir* 21, 3688–3698.
- Manning, G.S., 1969. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties. *J. Chem. Phys.* 51, 924–933.
- Manning, G.S., 1975. Limiting law for the conductance of the rod model of a salt-free polyelectrolyte solution. *J. Phys. Chem.* 79, 262–265.
- Morariu, S., Brunchi, C.-E., Bercea, M., 2012. The Behavior of Chitosan in Solvents with Different Ionic Strengths. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 12959–12966.
- Nafureanu, M.M., Ghimici, L., Constantin, M., Suflet, D.M., Lopez-Maldonado, E.A., Brunchi, C.-E., 2024. Insight of the viscometric behavior of pullulan and curdlan derivative solutions: Effect of the nature and salt concentration. *React. Funct. Polym.* 194, 105801.
- Oliveira, J.D., Silva, D.A., de Paula, R.C.M., Feitosa, J.P.A., Paula, H.C.B., 2001. Composition and effect of salt on rheological and gelation properties of *Enterolobium contortisiliquum* gum exudate. *Int. J. Biol. Macromol.* 29, 35–44.
- Pals, D.T.F., Hermans, J.J., 1952. Sodium salts of pectin and of carboxy methyl cellulose in aqueous sodium chloride. I. Viscosities. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 71, 433–457.

- Schiessel, H., Pincus, P., 1998. Counterion-Condensation-Induced Collapse of Highly Charged Polyelectrolytes. *Macromolecules* 31, 7953–7959.
- Smidsrød, O., Haug, A., 1971. Estimation of the relative stiffness of the molecular chain in polyelectrolytes from measurements of viscosity at different ionic strengths. *Biopolymers* 10, 1213–1227
- Suflet, D.M., Popescu, I., Pelin, I.M., Nicolescu, A., Hitruc, G., 2015. Cationic curdlan: Synthesis, characterization and application of quaternary ammonium salts of curdlan. *Carbohydr. Polym.* 123, 396–405.
- Stevens, M.J., Kremer, K., 1995. The nature of flexible linear polyelectrolytes in salt free solution: A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* 103, 1669–1690.
- Turesson, M., Forsman, J., Åkesson, T., 2006. Surface Forces Mediated by Charged Polymers: Effects of Intrinsic Chain Stiffness. *Langmuir* 22, 5734–5741.
- Wandrey, C., Hunkeler, D. (Eds.), 2002. Study of polyion counterion interaction by electrochemical methods. *Handb. Polyelectrolytes Their Appl.*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California.
- Wolf, B.A., 2007. Polyelectrolytes Revisited: Reliable Determination of Intrinsic Viscosities. *Macromol. Rapid Commun.* 28, 164–170.
- Yan, Y.D., Glover, S.M., Jameson, G.J., Biggs, S., 2004. The flocculation efficiency of polydisperse polymer flocculants. *Int. J. Miner. Process., Solid Liquid Separation Systems* 73, 161–175.

ANEXA 1. ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

Lucrări științifice publicate în reviste cotate ISI în cadrul tezei

1. Ghimici, L.; Constantin, M.; **Nafureanu, M.-M., 2022.** Grafted Pullulan Derivatives for Reducing the Content of Some Pesticides from Simulated Wastewater. *Polymers* 14(13), 2663. <https://doi.org/10.3390/polym14132663>. (FI₂₀₂₃ = 4,7) (Q1)
2. Ghimici, L.; **Nafureanu, M.-M.**; Constantin, M., **2023.** Cationic Pullulan Derivatives Based Flocculants for Removal of Some Metal Oxides from Simulated Wastewater. *International Journal of Molecular Sciences* 24(5), 4383. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms24054383>. (FI₂₀₂₃ = 4,9) (Q1)

3. Ghimici, L.; Gheorghiu, C.-A.; **Nafureanu, M.-M.**, 2023. Abatement of some commercial fungicide content from model dispersions by a new thiourea-graft-polyethyleneimine derivative. *Environmental Science and Pollution Research* 30, 67539–67551. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-023-27260-2>. (Scopus – CiteScore₂₀₂₃ = 8,7) (Q1)

4. **Nafureanu, M.-M.**; Ghimici, L.; Constantin, M.; Suflet, D.M.; Lopez-Maldonado, E.A.; Brunchi, C.-E., 2024. Insight of the viscometric behavior of pullulan and curdlan derivative solutions: Effect of the nature and salt concentration. *Reactive and Functional Polymers* 194, 105801. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105801>. (FI₂₀₂₃ = 4,5) (Q1)

5. Ghimici, L.; **Nafureanu, M.-M.**; Constantin, M.; Suflet, D.M.; Lopez-Maldonado, E.A. Application of some cationic pullulan and curdlan derivatives as flocculants in fungicides-containing wastewater purification. *În evaluare (International Journal of Biological Macromolecules)*.

Comunicări și postere la manifestări științifice naționale sau internaționale

Comunicări:

1. Ghimici, L.; Constantin, M.; **Nafureanu, M.-M.** *Removal of some commercial pesticides formulations by polyelectrolytes based flocculants*. 12th International Conference on Materials Science and Engineering, Bramat 2022, Brașov, 09-12 Martie 2022.

2. Brunchi, C.-E.; **Nafureanu, M.-M.**; Ghimici, L. *Chitosan efficacy as flocculant in removal of some pesticides*. 12th International Conference on Materials Science and Engineering, Bramat 2022, Brașov, 09-12 Martie 2022.

3. **Nafureanu, M.-M.**; Constantin, M.; Ghimici, L. *Derivați de pululan greșați pentru reducerea conținutului unor pesticide din apele uzate simulate*. Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor – SCSSMD 2023, Iași, 23 Iunie 2023.

4. **Nafureanu, M.-M.**; Constantin, M.; Ghimici, L. *Flocculation of FeO and TiO₂ particles by cationic pullulan derivatives*. 12th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM12), Iași, 13-16 Septembrie 2023.

5. Brunchi, C.-E.; **Nafureanu, M.-M.**; Constantin, M.; Ghimici, L. *Cationic pullulan derivatives for removal of some commercial fungicides from simulated wastewater*. 12th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM12), Iași, 13-16 Septembrie 2023.

6. Nafureanu, M.-M.; Suflet, D.M.; Ghimici, L. *Reducerea conținutului unor oxizi metalici și formulări de pesticide din apele uzate simulate de către un derivat cationic de curdlan*. Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor – SCSSMD 2024, Iași, 27 Iunie 2024.

Postere:

1. Nafureanu, M.-M.; Constantin, M.; Ghimici, L. *Viscosity and flocculation properties of some cationic pullulan derivatives*. 29th edition of the International Conference Progress in Organic and Macromolecular Compounds, MACRO Iași 2023, 04-06 Octombrie 2023.

Proiecte de cercetare

1. Polimeri ionici pe bază de polizaharide: Corelații între structura chimică, proprietăți fizico-chimice și interacțiuni cu particule cu sarcină opusă, proiect **PN-III-P4-ID-PCE-2020-0296**, contract cu finanțare nr. PCE 94/2021 (2021-2023), membru în echipă în perioada 2022-2023.