

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

pentru proiectul “POLIMERI IONICI PE BAZĂ DE POLIZAHARIDE: CORELAȚII ÎNTRE STRUCTURA CHIMICĂ, PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ȘI INTERACȚIUNICU PARTICULE CU SARCINĂ OPUSĂ”.

Contract: PCE 94/2021, Cod: PN-III-P4-ID-PCE-2020-0296

perioada 04/01/2021 — 31/12/2023

Proiectul intitulat “Polimeri ionici pe bază de polizaharide: corelații între structura chimică, proprietăți fizico-chimice și interacțiuni cu particule cu sarcină opusă” a avut ca obiectiv general *sinteza unor polimeri ionici (PE) noi, solubili și reticulați (hidrogeluri), pe bază de polizaharide capabili de a interacționa cu particule de natură anorganică și organică (argile, kreutzonit, pesticide)*. În vederea realizării acestuia au fost propuse și realizate următoarele obiective specifice:

Obiectiv 1: *Sinteza și caracterizarea de polielectroliți (PEs) pe bază de polizaharide cu lanțuri cu flexibilitate diferită (pululan (Pull), chitosan (Chit), celuloză (Cell), dextran (Dex)) în formă solubilă sau hidrogel capabile să interacționeze cu o mare varietate de particule*

Obiectiv 2: *Studiul proprietăților dinamice ale PEs sintetizați în soluție apoasă în vederea stabilirii de corelații între proprietățile fizico-chimice și tipul de polizaharidă, conținutul în grupe ionice, dimensiunea substituentului hidrofob, tăria ionică, constanta dielectrică a solventului și regimurile de concentrație*

Obiectiv 3: *Studiul agregării/adsorbției particulelor (de tip anorganic și organic) în prezența PEs atât în mediul apos cât și apos/neapos*

Obiectiv 1. Polimerii ionici denumiți și polielectroliți (PEs), solubili și reticulați (hidrogeluri) reprezintă o clasă specială de polimeri cu proprietăți fizico-chimice remarcabile, electrochimice și de lanț macromolecular, care conduc la utilizarea lor în industrie, agricultură, medicină, protecția mediului înconjurător, inclusiv purificarea apelor de suprafață și uzate. În ultimul timp, utilizarea polizaharidelor (și derivaților acestora) ca floclulanți/sorbenți, a atras atenția comunității științifice datorită avantajelor față de polimerii sintetici, și anume sunt materiale ieftine obținute din resurse naturale și regenerabile, netoxice, biodegradabile și biocompatibile. Obținerea de polimeri cu structură bine definită este esențială pentru stabilirea de corelații structură - proprietăți în vederea orientării lor către aplicații specifice, inclusiv cele legate de purificarea apelor uzate. În acest context, în cadrul **obiectivului 1** al proiectului au fost sintetizate și caracterizate (analiză elementală, spectroscopie ^1H - și ^{13}C - NMR, IR, FT-IR, SEM) următoarele tipuri de polizaharide cationice:

1. solubile, pe bază de pululan cu grupe de amină terțiară (**DMAPA_x-P**) sau cuaternară de amoniu (**P-g-pAPTAC**) cu sau fără grupe hidrofobe (Fig. 1 (a,b)) (**AI.1**);

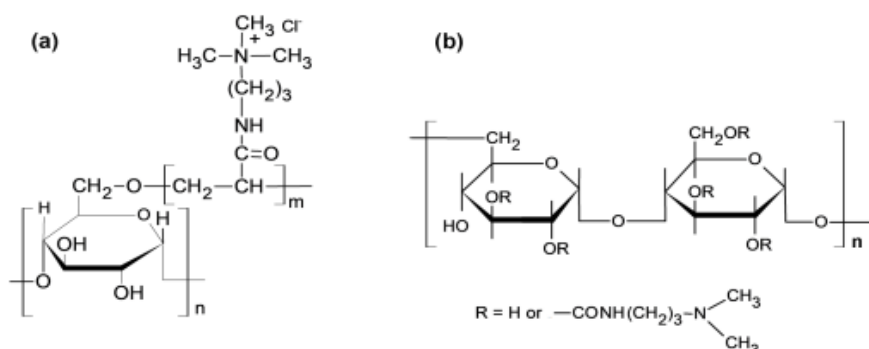


Figura 1. Structura chimică generală a derivaților de pululan **P-g-pAPTAC** (a) și **DMAPA_x-P** (b)

Condițiile de sinteză (raportul molar între partenerii de reacție, temperatură, durată) au fost adaptate fiecărui tip de compus macromolecular astfel încât să se obțină PEs **cu structuri bine definite** (Tab. 1 și 2) (**AI.1**);

Tabel 1. Condițiile de sinteză și principalele caracteristici ale derivaților de pululan.

Cod probă	P* (mmoli)	CDI (mmoli)	DMAPA (mmoli)	GS** determinat din:		
				Titrare conductom.	N %	¹ H-RMN
DMAPA _{0,16} -P	6.17	1.54	11.35	0.16±0.02	0.18±0.03	0.14±0.01
DMAPA _{0,4} -P		3.45	25.45	0.41±0.035	0.49±0.05	0.39±0.03
DMAPA _{0,9} -P		6.90	25.45	0.896±0.09	0.96±0.1	0.924±0.06

*P- pululan; **GS = gradul de substituție (numărul de grupe OH substituie cu grupe aminice terțiare pe unitatea glucozidică a pululanului)

Tabel 2. Parametrii de sinteză și compoziția chimică a pululanului grefat cu p(APTAC)

Polimer	P (g)	APTAC ($\times 10^{-2}$) moli	KPS ($\times 10^{-2}$) moli	Produs	
				pAPTAC (g %)	Raport de grefare ^a (%)
P-g-pAPTAC1	1.0	0.487	0.0369	22.53	29.09
P-g-pAPTAC2	1.0	0.967	0.0369	29.05	40.94
P-g-pAPTAC3	1.0	0.487	0.0924	34.51	52.69

^a) Raportul de grefare calculat cu ecuația: (g polimer grefat - g pululan)/g pululan

2. (A) hidrogeluri - prin tehnica criogelifierii (A1.2): (i) poroase pe bază de Chit și CMC oxidată (CMCox), sub formă de membrane, folosind diferite rapoarte molare între grupele $-NH_2$ din Chit și grupele $-CHO$ din CMCox; hidrogelurile au prezentat o structură poroasă cu pori interconectați cu dimensiuni de aproximativ 200 μm pentru rețeaua de Chit/CMC₂, și respectiv, 50 μm în cazul rețelelor Chit/CMC₂ox.

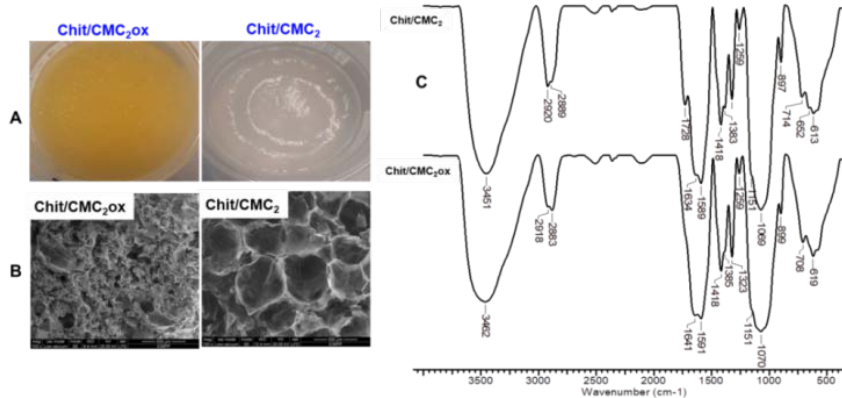


Figura 2. (A) Imagini optice ale hidrogelurilor Chit/CMC₂ox și Chit/CMC₂ după preparare; (B) Micrografiile SEM în secțiune transversală ale hidrogelurilor Chit/CMC₂ox și Chit/CMC₂; (C) Spectrele FTIR ale hidrogelurilor Chit/CMC₂ și Chit/CMC₂ox.

(ii) reticulate fizic din amestecuri Chit/DxS, modificând raportul molar dintre grupele $-NH_2$ din Chit și grupele $-SO_3Na$ din DxS (1:1 sau 1,5:1), masa molară a DxS (100 kDa sau 500 kDa) și temperatura de preparare ($T_{prep} = 22\text{ }^\circ C$ sau $-20\text{ }^\circ C$) (Fig. 3); creșterea masei moleculare a condus la scăderea dimensiunii porilor și la îngroșarea pereților porilor (Fig. 3C).

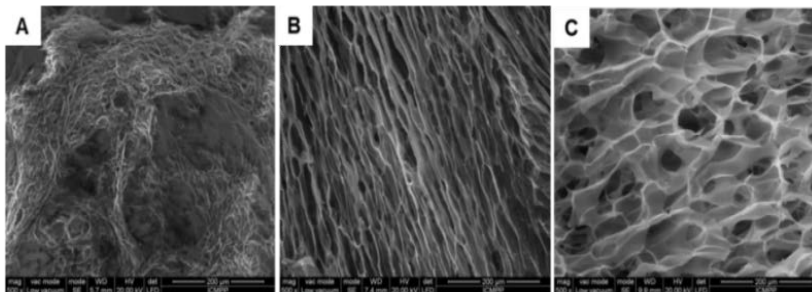


Figura 3. Micrografiile SEM corespunzătoare hidrogelurilor Chit/DxS500_ $T_{prep} = 22\text{ }^\circ C$ (A), Chit/DxS100_ $T_{prep} = -20\text{ }^\circ C$ (B) și Chit/DxS500_ $T_{prep} = -20\text{ }^\circ C$ (C).

(iii) poroase pe bază de Chit, sub formă de monoliți (combinarea tehnicii criogelifierii cu cea de extracție a unui agent porogen); prin modificarea gradului de reticulare s-au obținut hidrogeluri poroase cu o mare polidispersitate în dimensiunea porilor, aceștia fiind de ordinul zecilor sau sutelor de μm (Fig. 4). Creșterea gradului de reticulare de la 2,5% (proba CSGA2.5, Fig. 4G) la 7% (proba CSGA7, Fig. 4I) a determinat micșorarea dimensiunii porilor.

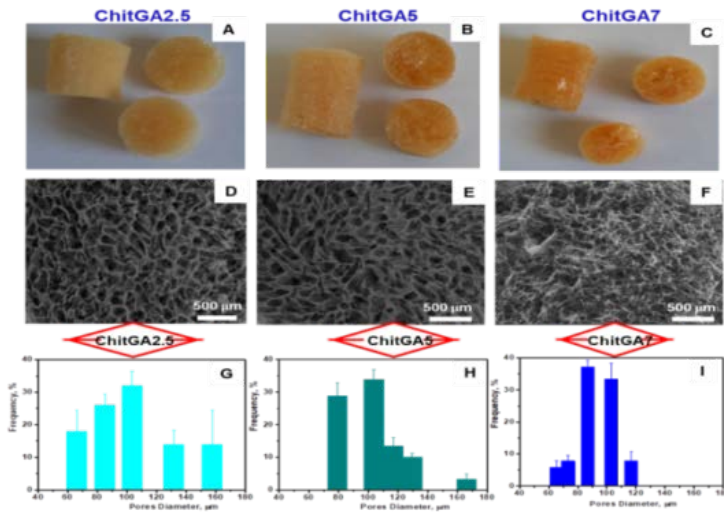


Figura 4. (A-C) Imagini optice ale criogelurilor pe bază de Chit, sub formă de monolit, după purificare și liofilizare; (D-F) Micrografii SEM în secțiune transversală ale criogelurilor pe bază de Chit; (G-I) Diagramele de distribuție a porilor obținute din analiza micrografiile SEM.

(iv) macroporoase de tip rețea interpenetrată pe bază de PHEMA și Pul (A1.2)

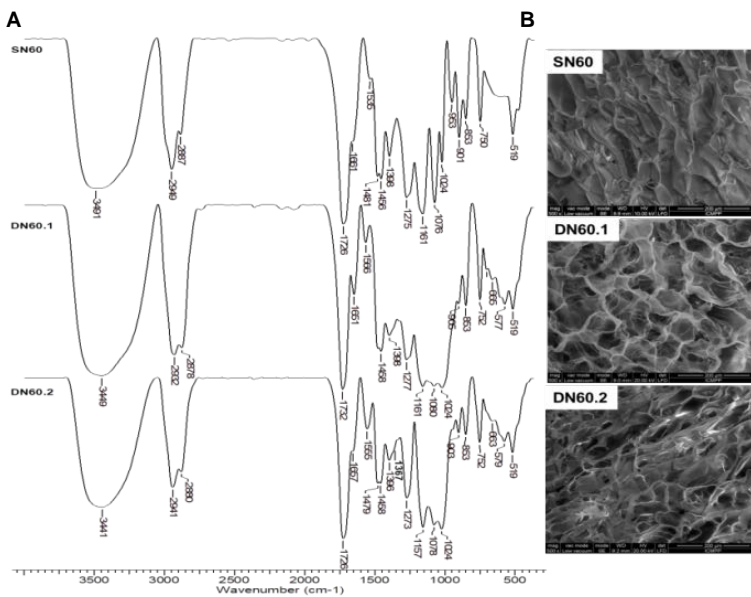


Figura 5. (A) Spectrele FTIR ale criogelurilor pe bază de PHEMA reticulate cu BAAM într-un raport molar de 1/60 (proba SN60) și ale criogelurilor de tip rețea interpenetrată PHEMA/Pul nemodificat (DN60.1) sau PHEMA/DMAPA_{0,4}-P (DN60.2). (B) Micrografii SEM ale criogelurilor pe bază de PHEMA (SN_x) sau PHEMA/Pul (DN_{x.y}). *x* reprezintă raportul molar de reticulare din rețeaua de PHEMA, iar *y* definește polimerul utilizat la generarea celei de a doua rețele (1 – Pul nemodificat, 2 – DMAPA_{0,4}-P).

Diametrul mediu al porilor (μm) al hidrogelurilor: SN60- 60 ± 6 ; DN60.1 - 109 ± 25 ; DN60.2- 53 ± 9

2. (B) microfere pe bază de Pul (Fig. 6) și Dex (Fig. 7) prin reticularea în suspensie a polimerilor liniari urmată de funcționalizarea cu grupe aminice terțiare de tip dimetilaminopropil carbamat (Pul/DMA) și amine terțiară de tip dietilaminoetil și cuaternare de amoniu (tri(dietilaminoetil)aminoetil) (Dex/DEA) (A2.2). În tabelul 3 sunt prezentați parametrii reacțiilor de sinteză a celor două tipuri de microfere și caracteristicile acestora.

Tabel 3. Condițiile de reacție și caracteristicile principale ale microsferelor pe bază de Pul și Dex

Probă	Raport molar NaOH/UGU	Raport molar amină/UGU	Capac. de schimb ionic (mechiv./g)	Grad de umflare (q)
Pul/DMA ms	-	25.75/1	1.2 ± 0.03	19.21 ± 0.52
Dex/DEA ms	2.45/1	1.3/1	2.45 ± 0.05	50.14 ± 1.45

$$q = V_s / V_d, \quad V_s = \text{volumul microsferelor umflate}, \quad V_d = \text{volumul microsferelor uscate}$$

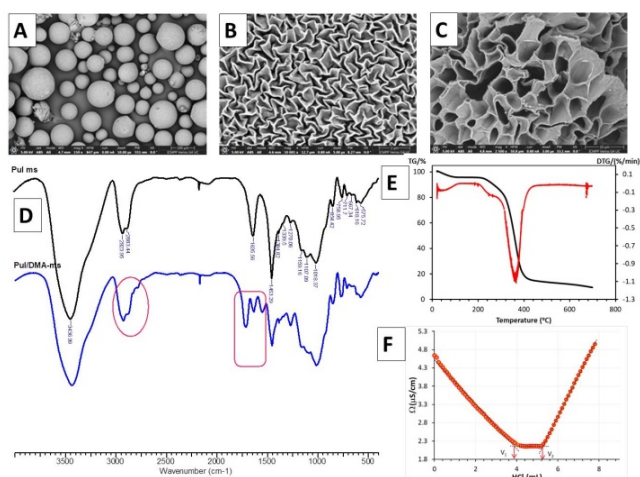


Figura 6. Microfotografiile SEM ale microsferelor Pul/DMA: vedere generală (A) și detaliu de suprafață-uscate din acetonă (B) și liofilizate (C); spectrul FT-IR al microsferelor de Pul și Pul/DMA (D); diagrama de degradare termică (E) și curba de titrare conductometrică a grupelor aminice din Pul/DMA (F).

Diametrul mediu al microsferelor =
 $113 \pm 2 \mu\text{m}$.

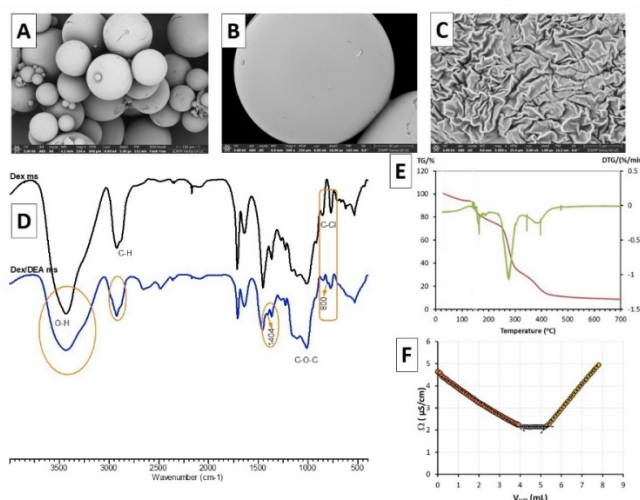


Figura 7. Microfotografiile SEM ale microsferelor Dex/DEA: vedere generală (A) și detaliu de suprafață-uscate din acetonă (B) și liofilizate (C); spectrul FT-IR al microsferelor de Dex și Dex/DEA (D); diagrama de degradare termică (E) și curba de titrare conductometrică a grupelor aminice din Dex/DEA (F).

Diametrul mediu al microsferelor =
 $136 \pm 5 \mu\text{m}$

Obiectivul 1 a fost îndeplinit în totalitate.

Obiectiv 2. Întrucât conformația PEs are un rol foarte important în aplicațiile acestora, inclusiv în procesele de separare solid/lichid/lichid, **obiectivul 2** al proiectului a avut ca scop studiul, *în premieră*, a două din proprietățile dinamice ale soluțiilor de derivați cationici ai pululanului (Pul) cu grupe de sare cuaternară de amoniu pendante (*TMAP_x-P* și *P-g-pAPTAC*) și anume, vâscozitatea (**A2.1**) și conductibilitatea electrolică (**A3.1**). Evaluarea acestor proprietăți în funcție de mai mulți parametri, precum *structura chimică*, *conținutul în grupe ionice* ($DS = 0.2-0.7$) și *concentrația PEs* ($c_p: 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), *natura* (NaCl , NaBr , NaI , Na_2SO_4 , Na_3PO_4) și *concentrația sării* (NaCl) ($4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), *polaritatea solventului* (amestec de apă/metanol (%), $v/v: 90/10$) permite obținerea de informații privitoare la impactul acestora asupra interacțiunilor electrostatice de atracție și/sau repulsie între particulele prezente în sistem (poliioni, co-ioni, contraioni etc), care sunt responsabile pentru conformația lanțurilor de poliioni atât în soluție cât și la interfața solid/lichid/lichid. Datele experimentale au fost comparate cu cele obținute conform teoriilor Fedors/Rao, Wolf, Oosawa (vascozitate) și Manning (conductometrie). Din comportarea vâscozometrică (Fig. 8 și 9 și Tab. 4 și 5) și conductometrică (Fig. 10-12) au fost determinați principalii parametri care furnizează informații despre conformația și volumul hidrodinamic al lanțurilor de polimeri, competiția între interacțiunile polimer-polimer, polimer-solvent, poliioni-contraioni și tipul de legare a contraionilor, și anume *vâscozitatea intrinsecă* ($[\eta]$), *parametrul de interacțiune hidrodinamic* (B), *volumul hidrodinamic specific caracteristic* ($[\eta]^*$) și *conductivitatea echivalentă* (A).

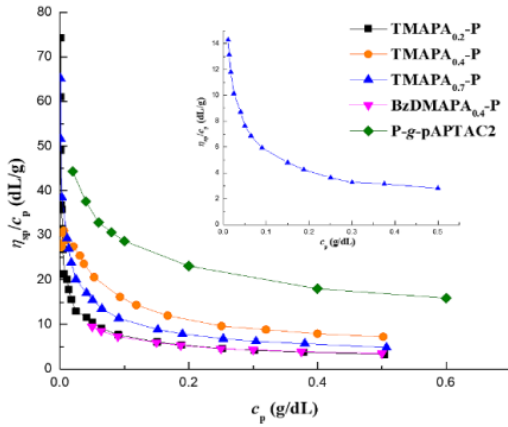


Figura 8. Dependența vâscozității reduse (η_{sp}/c_p) vs concentrația polimerilor (c_p) în apă și amestec de solvent apă/metanol (%v/v): 90/10 (inset)

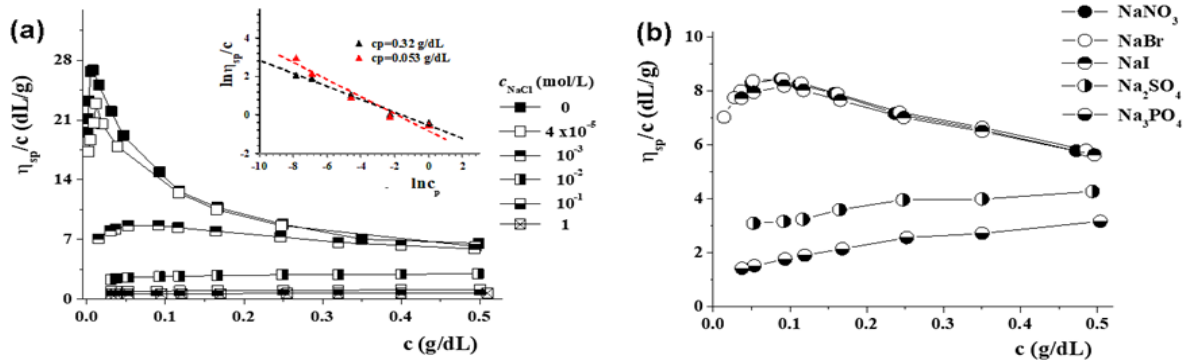


Figura 9. Dependența vâscozității reduse (η_{sp}/c_p) vs concentrația polimerilor (c_p) în soluții de NaCl de diferite concentrații (a) și în soluții de săruri mono-, bi-, -trivalente, $c_s = 1 \times 10^{-3} \text{M}$ (b).

Tabel 4. Parametrii ecuației Wolf, vâscozitatea intrinsecă, $[\eta]_{Fedors}$ și concentrația critică de împachetare (c^*) pentru derivații de puluan în apă și amestec de apă/metanol (%v/v: 90/10)

Polimer Solvent	$[\eta]_F$ (dL/g) Ec. (3)	$[\eta]_w$ (dL/g) Ec. (4)	B Ec. (4)	$[\eta]^*$ Ec. (4)	$c^*=1/[\eta]_w$ (g/dL)
Apă					
TMAPA _{0.2} -P	21.720	24.634	1.657	0.878	0.0405
TMAPA _{0.4} -P	28.409	28.516	0.893	0.894	0.033
TMAPA _{0.7} -P	32.276	33.366	1.199	0.979	0.0299
BzDMAPA _{0.4} -P	11.685	14.134	1.345	0.734	0.0707
P-g-pAPTAC2	41.518	43.493	0.548	1.190	0.0229
Apă/Metanol					
TMAPA _{0.7} -P	15.568	-	-	-	-

Tabel 5. Parametrii ecuației Wolf, $[\eta]_{Huggins}$, $[\eta]_{Fedors}$ și concentrația critică de împachetare (c^*) pentru TMAPA_{0.4}-P în soluții de sare

Solvent c_{sare} (mol/L)	$[\eta]_H$ (dL/g) Ec. (2)	k_H Ec. (2)	$[\eta]_F$ (dL/g) Ec. (3)	$[\eta]_w$ (dL/g) Ec. (4)	B Ec. (4)	$[\eta]^*$ Ec. (4)	$c^*=1/[\eta]_w$ (g/dL)
Apă	-	-	28.409	28.516	0.893	0.894	0.033
4x10 ⁻⁵ NaCl	-	-	24.673	23.329	0.869	0.868	0.034
1x10 ⁻³ NaCl	-	-	8.881	8.683	0.501	0	0.113
1x10 ⁻² NaCl	2.597	0.114	2.192	2.547	0.315	0	0.456
1x10 ⁻¹ NaCl	0.908	0.481	1.138	0.928	0.217	0	0.879
1 NaCl	0.599	0.645	0.598	0.61	0.001	0	1.673
1x10 ⁻³ NaBr	-	-	7.825	8.563	0.504	0	0.128
1x10 ⁻³ NaI	-	-	7.524	8.299	0.504	0	0.133
1x10 ⁻³ NaNO ₃	-	-	8.326	8.589	0.511	0	0.120
1x10 ⁻³ Na ₂ SO ₄	2.979	0.328	2.949	3.125	0.227	0	0.339
1x10 ⁻³ Na ₃ PO ₄	1.381	2.015	1.300	1.801	-0.06	0	0.769

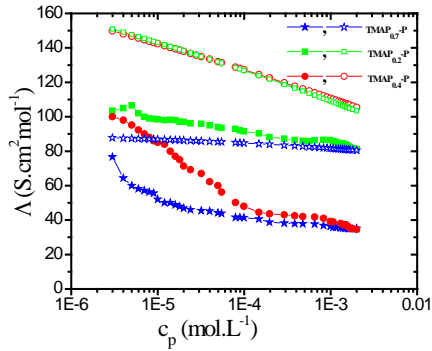


Figura 10. Dependenta conductivității echivalente (Λ) de concentrația polimerului (c_p) pentru: TMAP_{0.2}-P, TMAP_{0.4}-P, TMAP_{0.7}-P; date exp- simbol plin, date teoretice- simbol gol

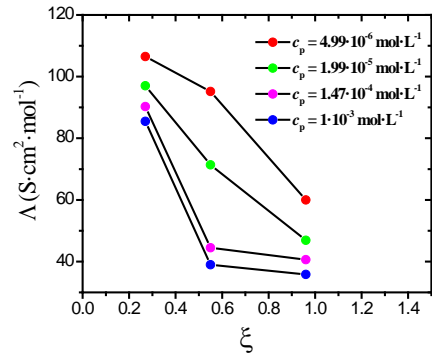


Figura 11. Dependenta conductivității echivalente (Λ) de densitatea de sarcină (ξ) a TMAP_x-P pentru diferite valori c_p

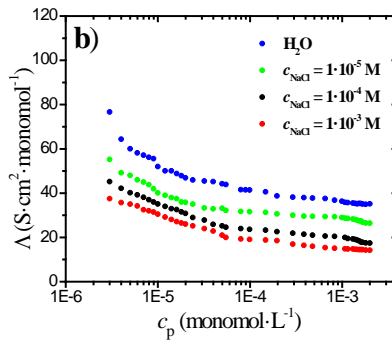
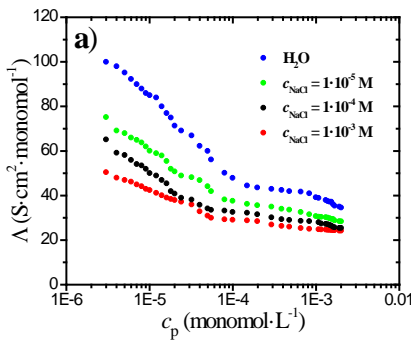


Figura 12. Dependenta conductivității echivalente (Λ) de concentrația polimerului (c_p) în soluții de NaCl de diferite concentrații: TMAP_{0.4}-P (a), TMAP_{0.7}-P (b)

Analiza acestora a condus la următoarele concluzii:

1. Polimerii investigați au avut comportare tipică de polielectrolit, vâscozitatea redusă, η_{red} (Fig. 8) și Λ (Fig. 10) crescând odată cu micșorarea concentrației de polimer;
2. Atașarea grupelor nepolare (benzil) la atomul de azot cuaternar a condus la micșorarea $[\eta]$, din cauza ecranării sarcinilor pozitive de pe lanțul macromolecular (Fig. 8, Tab. 4);
3. Atât valorile vâscozității intrinseci $[\eta]$ (Tab. 4 și 5) cât și cele ale Λ ($c_p = \text{constant}$) (Fig. 11 și 12) s-au mărit odată cu creșterea conținutului în grupe ionice și scăderea concentrației de sare;
4. Micșorarea polarității solventului și mărirea valenței contraionilor a condus la scăderea valorilor $[\eta]$ (Tab. 4 și 5);
5. În seria anionilor de halogeni, valorile η_{red} au scăzut ușor odată cu micșorarea razei contraionului hidratat, comportare caracteristică legării acestora în “atmosferă ionică” (Fig. 9 și Tab. 5);
6. Datele vâscozimetrice au fost în concordanță cu cele calculate conform teoriilor mai sus menționate, în timp ce, valorile conducometrice experimentale au fost mai mici decât cele obținute aplicând teoria lui Manning, condensarea contraionilor având loc, contrar acestei teorii, atât pentru $\xi > 1$ cât și pentru $\xi < 1$ (Fig. 10).

Acest obiectiv a fost îndeplinit în totalitate.

Obiectiv 3. Agregarea/flocularea și adsorbția sunt două din cele mai eficiente și frecvent utilizate metode de purificare a apelor uzate datorită beneficiilor practice, precum potențialul ridicat de separare, simplitatea funcționării și varietatea mare de floclanți/sorbenți, inclusiv cei pe bază de polizaharide, care pot fi utilizați în acest scop. În acest context, pentru rezolvarea **obiectivului 3**, o parte din derivații de polizaharide sintetizați, solubili sau sub formă de hidrogel, au fost testați ca floclanți/sorbanți în dispersii apoase mono- sau multicomponente, care au conținut poluanți de tip anorganic (*caolin*, *kreuzonit (silicat de zirconiu)*, *dioxid de titan (TiO₂)*) (**A1.3**) și organic (pesticide: *Confidor Oilsc0.04 (CO)-s.a. imidacloprid*, *Confidor Energy (CE)-s.a. imidacloprid* și *deltamethrin*, *Decis (Dc)-s.a. deltamethrin*, *Karate Zeon (KZ)-s.a. lambda-cyhalothrin*, *Fastac 10EC*

(F)-s.a. *alpha*-cypermethrin, Dithane M45 (Dt)- s.a. mancozeb, Compact Melody (MC)-s.a. iprovalocarb și oxiclurură de cupru, Cabrio Top (CT)- s.a. pyraclostrobin și metiram, Curzate Manox (CM)-s.a. cymoxanil, oxiclurură de cupru, mancozeb), Bordeaux mixture (BM)-s.a. sulfat de cupru (A1.4, A2.3 și A3.2).

Investigațiile au vizat impactul unor parametri caracteristici compușilor macromoleculari (structura chimică, conținutul în grupe ionice, tipul sarcinii, grad de reticulare, natura reticulantului, porozitate, concentrație), contaminanților (natura, dimensiune, concentrație), și mediului (pH, polaritate, salinitate) asupra eficienței probelor de polimeri de a agrega și îndepărta contaminanții investigați din dispersii sintetice. Procesul de îndepărtare a contaminanților și mecanismele de floclare/adsorbție au fost urmărite prin măsuratori de densitate optică, electrocinetice, DLS, analiza morfologiei suprafeței flocoanelor (SEM și EDX).

Performanța derivaților cationici ai Pul, solubili, conținând grupe de amină terțiară (DMAPA_x-P) sau grupe cuaternare de amoniu (TMAP_x-P, P-g-pAPTAC) a fost evaluată în termeni precum doza optimă de polimer (*doza_{op}*) (doza de polimer (*PD*) corespunzătoare minimului de contaminanți reziduali) sau eficiența de îndepărtare a acestora (*RE%*).

Contaminanți anorganici

În cazul particulelor de kreztonit s-au folosit ca floclanți derivații de pululan DMAPA_x-P și P-g-pAPTAC, în dispersii preparate în apă la pH normal (Fig. 13), 3.5 și 9 (Fig. 14) sau în amestec apă/metanol (% , v/v - 90/10 și 50:50) (Fig. 15).

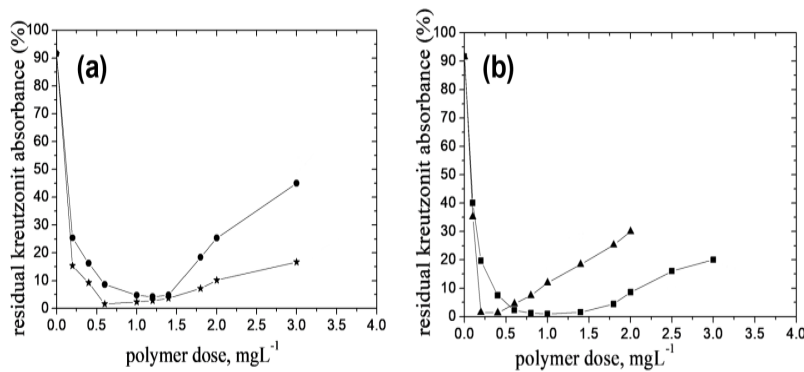


Figura 13. Dependența absorbăței reziduale a suspensiei de kreztonit (%) de *PD* pentru: P-g-pAPTAC (a) și DMAPA_x-P (b): P-g-pAPTAC1 (cerc); P-g-pAPTAC2 (stea); DMAPA_{0.16}-P (pătrat); DMAPA_{0.9}-P (triunghi).

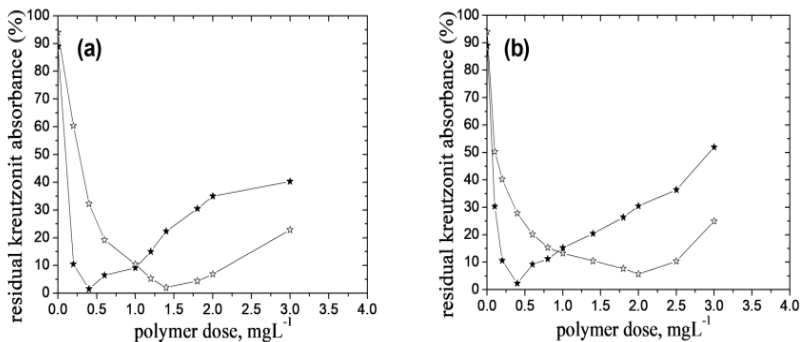


Figura 14. Variația absorbăței reziduale (%) în funcție de doza de polimer pentru P-g-pAPTAC2 (a) și DMAPA_{0.16}-P (b) la pH 3.5 (stea plină) și pH 9.0 (stea albă).

Corecțiile de pH s-au făcut cu soluții de HCl 0.1N și NaOH 0.1N.

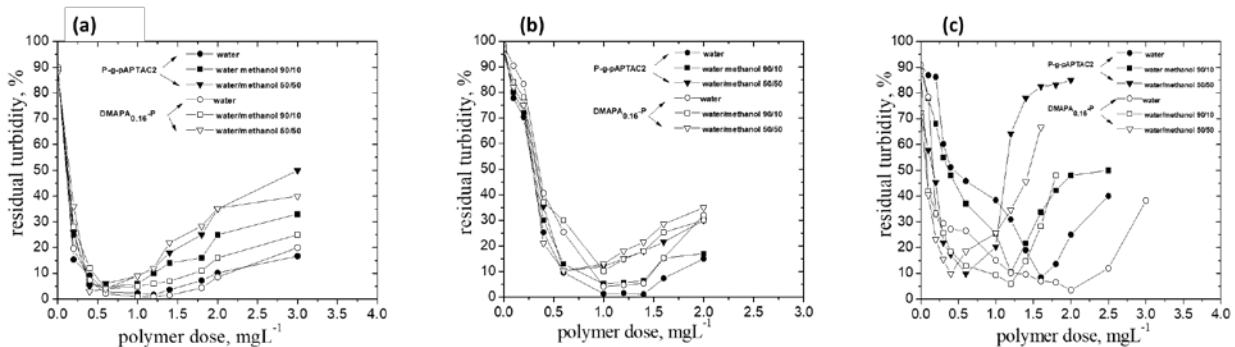


Figura 15. Variația turbidității reziduale (%) în funcție de doza de polimer: kreztonit (a), caolin (b), TiO₂ (c)

În urma investigațiilor efectuate s-au constatat următoarele aspecte:

1. scăderea absorbantei reziduale (%) odată cu mărirea cantității de polimer adăugat de la 91.61 până la valorile minime: 4.2 (P-g-pAPTAC1), 1.63 (P-g-pAPTAC2), 1.26 (DMAPA_{0.9}-P) și 0.93 (DMAPA_{0.16}-P) (Fig. 13);
2. pentru proba cu lanț grefat pAPTAC mai lung (P-g-pAPTAC2) gradul maxim de îndepărtare a particulelor de kreutzonit s-a obținut la o doză_{op} mai mică (0.6 mg L⁻¹) decât pentru proba cu lanț grefat mai scurt, P-g-pAPTAC1 (1.2 mg L⁻¹) (Fig. 13);
3. conținutul mai mare de grupe de amină terțiară a condus la o doză_{op} mai mică: 0.4 mg L⁻¹ pentru DMAPA_{0.9}-P față de 1 mg L⁻¹ pentru DMAPA_{0.16}-P (Fig. 13);
4. valoarea pH-ului nu a influențat gradul de îndepărtare a particulelor de kreutzonit, aceasta menținându-se la 98%, ci doar valorile dozelor optime care au crescut cu mărirea pH-ului: dose_{op} (mg L⁻¹): P-g-pAPTAC2: 0.4 (pH =3.5) < 0.6 (pH =5.7) < 1.4 (pH =9); DMAPA_{0.16}-P: 0.4 (pH =3.5) < 1 mg (pH =5.7) < 2 (pH =9) (Fig. 14);
5. toate particulele anorganice investigate (caolin, kreutzonit, TiO₂) au fost agregate și îndepărtate cu succes (mai mult de 90%) de către P-g-pAPTAC2 și DMAPA_{0.16}-P din dispersii preparate cu apă și metanol (v/v, %): 90/10 și 50/50; valorile dozei_{op} s-au situat în intervalul 1-2 mg L⁻¹ pentru agregarea în apă, 0.6-1.2 mg L⁻¹ și 0.4 mg L⁻¹ pentru agregarea în amestec apă/metanol 90/10 și, respectiv 50/50 (Fig. 15).

Deoarece apele reziduale pot conține diferiți contaminanți, s-a evaluat eficiența la agregare a DMAPA_{0.16}-P și P-g-pAPTAC2 și pe suspensii preparate cu amestecuri de particule (kreutzonit (0.2 g L⁻¹), K-feldspar (0.2 g L⁻¹), caolin (0.2 g L⁻¹) și hematită (0.02 g L⁻¹)). Adăugarea derivaților de pululan a micșorat drastic conținutul de amestec de particule în supernatant (mai mult de 95%) la doze_{op} cuprinse în intervalul 1-5 mg L⁻¹ și 1-3 mg L⁻¹ pentru P-g-pAPTAC2 și, respectiv, DMAPA_{0.16}-P.

Tabelul 6 include probele de polimeri cu cele mai bune rezultate obținute în purificarea dispersiilor apoase de particule anorganice utilizate.

Tabel 6. Valorile dozei optime (doza_{op}, mg·L⁻¹) și eficienței de îndepărtare (RE%).

polimer	contaminant	mediul de dispersie	doza _{op} , mg L ⁻¹	pH	RE (%)
DMAPA _{0.16} -P	kreutzonit	apă	0.6-1.4	5.7	> 98
P-g-pAPTAC2	kreutzonit	apă/HCl 0.1N	0.4	3.5	98.5
DMAPA _{0.16} -P	kreutzonit	apă/metanol:50/50	0.4	-	97
P-g-pAPTAC2	TiO ₂	apă	1.6	6.2	91.58
DMAPA _{0.16} -P	TiO ₂	apă	2	6.2	96.48
DMAPA _{0.16} -P	TiO ₂ , caolin	apă/metanol:50/50	0.4/4	-	90.2/90
DMAPA _{0.16} -P	caolin	apă	1	5.7	99
P-g-pAPTAC2	Kreutzonit+ K-feldspar+caolin (câte 0.2g L ⁻¹)+hematită (0.02 g L ⁻¹)	apă	1-5	5	>95
P-g-pAPTAC3	CO, Dc, CE =Dc+CO	apă	0.6/1/2	5	89/89.5/90
DMAPA _{0.7} -P	F, KZ, F+KZ(vol,%):50/50	apă	2/0.8/2	4.5	90/83/89
TMAP _{0.4} -P	BM,MC	apă	4-6/18-20	5	92/89
TMAP _{0.4} -P	BM,MC,Dt	apă+NaNO ₃ (10 ⁻³ M)	6/26/8	5	94/89/81
TMAP _{0.7} -P	Dt	apă	5	5	78.71
TMAP _{0.7} -P	Dt	apă+caolin/+NaCl	7/8	5	87/86

Se constată faptul că toate particulele anorganice investigate au fost agregate și îndepărtate cu succes (mai mult de 90%) de polimerii P-g-pAPTAC2 și DMAPA_{0.16}-P din dispersii preparate cu apă indiferent de valoarea pH-ului sau de compoziția amestecului apă/metanol (% , v/v): 90/10 și 50/50; dozele optime de polimer au variat în domeniul 0.4 mg L⁻¹ - 5 mg L⁻¹.

Contaminanți organici

Pentru îndepărtarea formulărilor de pesticide (sisteme mono, bi (amestec de pesticide), multicomponente (pesticide, săruri, caolin)), s-au utilizat, așa după cum a fost deja menționat, atât derivați de polizaharide solubile cât și sub formă de hidrogel/microsfere.

Polimeri solubili

Rezultatele impactului polimerilor solubili de tip P-g-pAPTAC și DMAPA_{0.7}-P asupra dispersiilor de insecticide mono și bicomponente și a celor de tip TMAP_x-P asupra dispersiilor de fungicide sunt prezentate în figurile 16-18 (insecticide) și, respectiv 19 (fungicide).

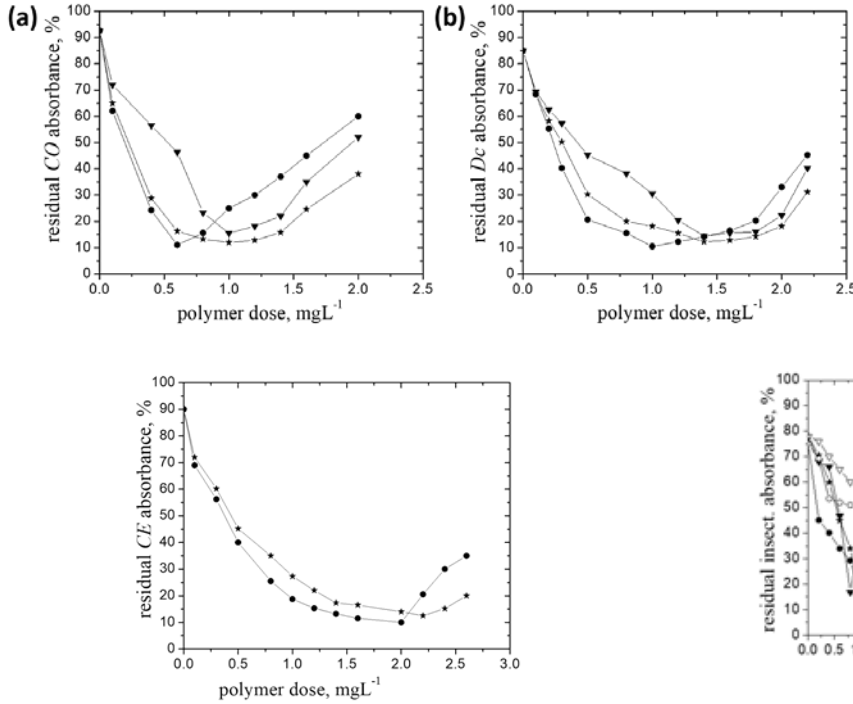


Figura 16. Dependența absorbăței reziduale (%) a emulsiilor de insecticide de PD: P-g-pAPTAC1 (triunghi inversat), P-g-pAPTAC2 (stea), P-g-pAPTAC3 (cerc) pentru CO (a) și Dc (b); c_{CO} (% w/w) - 0.1; c_{Dc} (% v/v) - 0.04.

Figura 17. Dependența absorbăței reziduale a emulsiei CE de PD: P-g-pAPTAC2 (stea), P-g-pAPTAC3 (cerc); c_{CE} (% w/w) - 0.03.

Figura 18. Dependența absorbăței reziduale de PD: F (cerc), KZ (triunghi), amestec KZ și F (vol,%: 50/50) (stea); simbol - solid: DMAPA_{0.7}-P, - gol: Pul

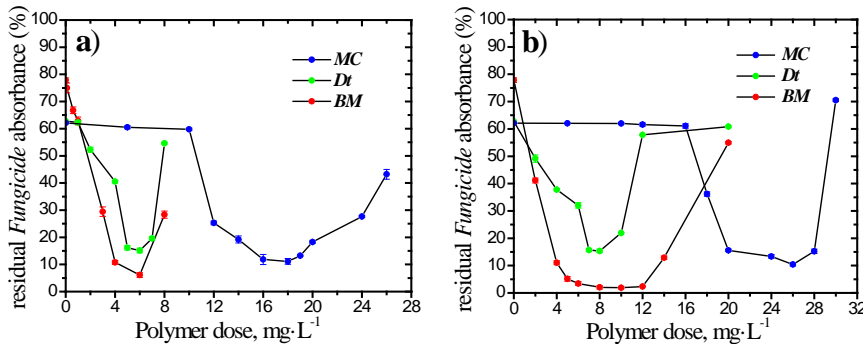


Figura 19. Dependența absorbăței reziduale (%) a dispersiilor de fungicide de doza de polimer (PD): pentru TMAP_{0.7}-P (a) și TMAP_{0.4}-P (b).

Analiza datelor din aceste figuri scoate în evidență următoarele aspecte:

- o creștere a eficienței de îndepărtare ($RE\%$) a pesticidelor odată cu creșterea dozei de polimer atingând maximul la valori ale doz_{op} care depind de conținutul de grupe ionice (Fig. 16-insecticide, Fig. 19 și Tab. 7-fungicide); cu cât conținutul în pAPTAC a fost mai mare, cu atât doz_{op} a fost mai mică, după cum urmează: doz_{op} (mgL⁻¹): 0.6 (P-g-pAPTAC3) față de 1 (P-g-pAPTAC1) în cazul CO și 1 (P-g-pAPTAC3) față de 1.4 (P-g-pAPTAC1) în cazul Dc. Pentru același tip de fungicid, doz_{op} corespunzătoare probei TMAP_{0.7}-P a fost mai mică decât cea corespunzătoare probei TMAP_{0.4}-P (Tab. 7); un conținut mai mare în grupe pozitive a mărit eficiența atracției electrostatice față de particulele de fungicid încărcate cu sarcini opuse.

Tabel 7. Valorile Absorbanței reziduale (%), Zeta potențial (ζ) și dimensiunii flocoanelor (μm) corespunzătoare dozei_{op} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Polimer	Fungicid	doza _{op} , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Absorbanța Reziduală, %	Zeta potențial, mV	D50, μm
<i>TMAP</i> _{0.7-P}	<i>Dt</i>	6	15.14	-4.60	10.22
	<i>BM</i>	6	6.11	-1.30	13.58
	<i>MC</i>	18	11.12	-4.77	27.06
<i>TMAP</i> _{0.4-P}	<i>Dt</i>	8	15.36	-	-
	<i>BM</i>	10	1.91	-	-
	<i>MC</i>	26	10.43	-	-

- (ii) pentru ambele insecticide (*Dc*, *CO*) nu s-a observat vreun efect al lungimii lanțului grefat în *P-g-pAPTAC2* asupra dozei_{op}, valorile fiind situate în același interval ca și în cazul celorlalți polimeri: $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (*CO*) și $1.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (*Dc*);
- (iii) derivații de pululan testați în dispersia de *CO* s-au dovedit eficienți în reducerea conținutului de *CE* din dispersia model, înregistrându-se un maxim al *RE* de 90% pentru *P-g-pAPTAC3* și 87.5% pentru *P-g-pAPTAC2* la valori ale dozei_{op} de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (*P-g-pAPTAC3*) și $2.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (*P-g-pAPTAC2*) (Fig. 17);
- (iv) utilizarea probei *DMAPA*_{0.7-P} ca floculant a condus la următoarele grade maxime de îndepărtare a insecticidelor *F*, *KZ*): aprox. 90% în cazul *F*, 83.25% în cazul *KZ* și 89% pentru amestecul lor (vol%, 50/50) la doze_{op} cuprinse în intervalul $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ și $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fig. 18);
- (v) indiferent de derivatul de pululan utilizat, conținutul rezidual de fungicide a scăzut în ordinea: *Dt* > *MC* > *BM* (Tabel 4).

Dovezi suplimentare pentru interacțiunile fungicid/*TMAP*_{x-P} au fost aduse cu ajutorul măsurătorilor de distribuție a dimensiunii particulelor (Fig. 20a) și spectrele EDX (Fig. 20b-g).

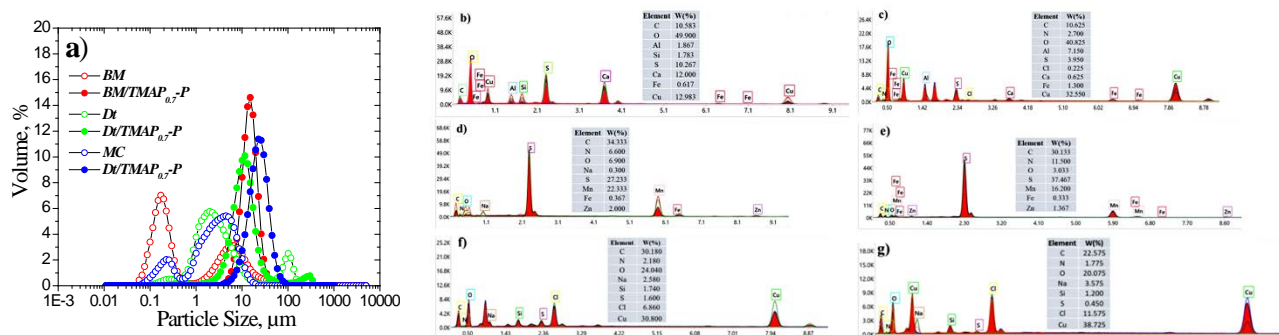


Figura 20. Distribuția dimensiunii particulelor de fungicid și agregatelor fungicid/*TMAP*_{0.7-P} (a); spectre EDX pentru particulele de fungicid: *BM* (b), *Dt* (d), *MC* (f) și agregatele fungicid/*TMAP*_{0.7-P}: *BM/TMAP*_{0.7-P} (c), *Dt/TMAP*_{0.7-P} (e), *MC/TMAP*_{0.7-P} (g).

Dimensiunile mai mari ale flocoanelor formate după reținerea fungicidelor la doza_{op} și anume, $D50_{BM/TMAP0.7-P} = 13.58 \mu\text{m}$, $D50_{Dt/TMAP0.7-P} = 10.22 \mu\text{m}$, $D50_{MC/TMAP0.7-P} = 27.06 \mu\text{m}$, comparativ cu cele ale particulelor de fungicid din dispersiile inițiale ($D50_{BM} = 0.266 \mu\text{m}$, $D50_{Dt} = 2.42 \mu\text{m}$, $D50_{MC} = 2.44 \mu\text{m}$) și prezența ionilor de *Mn* și *Zn* pe suprafața flocoanelor *Dt/TMAP*_{0.7-P}, *Cu* pe suprafața flocoanelor *BM/TMAP*_{0.7-P} și *MC/TMAP*_{0.7-P}, demonstrate prin măsurători EDX, constituie dovezi pentru reținerea particulelor de fungicide de către polimerii de tip *TMAP*_{x-P}.

Dispersiile multicomponente au fost preparate din fungicide, săruri (*NaCl*, *NaNO*₃, *Na*₂*SO*₄) sau caolin. În acest studiu s-au testat polimerii *TMAP*_{0.4-P} pentru îndepărtarea fungicidelor din dispersii conținând doar săruri (Fig. 21a-c) și *TMAP*_{0.7-P} din dispersii în care s-a adăugat și caolin (Fig. 22).

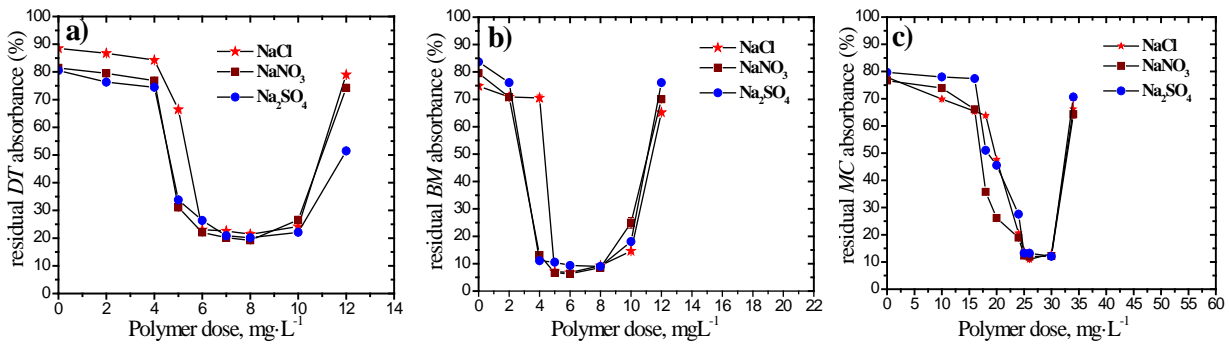


Figura 21. Dependența absorbății reziduale (%) a dispersiilor de fungicide de doza de $TMAP_{0.4-P}$ în prezența sărurilor: *Dt* (a), *BM* (b), *MC* (c).

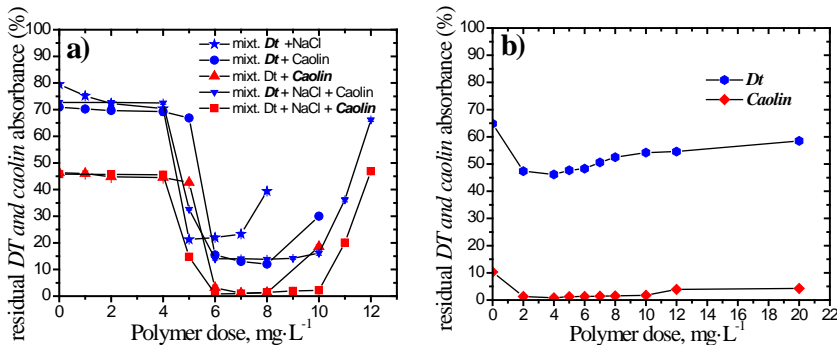


Figura 22. Dependența absorbății reziduale (%) a dispersiilor de *Dt* preparate în prezența NaCl și caolin (a) sau de caolin (b) de *PD* pentru $TMAP_{0.7-P}$.

Adăugarea de săruri a avut un impact minor asupra eficienței de floclurare a $TMAP_{0.4-P}$, conținutul de fungicide neîndepărtate fiind doar ușor mai mare (până la 7%) decât cel observat în apă. Acest rezultat poate fi explicat prin ecranarea sarcinilor pozitive de pe lanțurile derivatului de Pul de către contraionii sărurilor. Eficiența $TMAP_{0.7-P}$ a fost testată în cazul apelor reziduale multicomponente (fungicid, NaCl, caolin) obținându-se o reducere a cantității de *Dt* de aprox. 80 % când suspensia a conținut doar NaCl. O ușoară îmbunătățire (86%) s-a observat atunci când s-a adăugat și caolin. În acest caz o contribuție notabilă în îndepărtarea fungicidului a avut-o caolinul, având în vedere că în absența polimerului absorbăția reziduală a scăzut la 45%.

Tabelul 6 include, de asemenea, probele de polimeri cu cele mai bune rezultate obținute în purificarea dispersiilor apoase de pesticide organice utilizate. Se constată faptul că toate insecticidele investigate (CO, CE, F, KZ) au fost agregate și îndepărtate cu succes (RE% între 83-90) de polimerii P-g-pAPTAC3 și DMAPA_{0.7-P} la doze optime 0.6-2 mgL⁻¹ din dispersii mono sau bicomponente, în timp ce polimerii TMAP_{0.4-P} și TMAP_{0.7-P} s-au dovedit cei mai performanți în cazul îndepărtării fungicidelor BM, MC (TMAP_{0.4-P} – RE% 89-94%) și Dt (TMAP_{0.7-P} – RE% 78-86) din dispersii preparate în apă /apă și săruri cu sau fără caolin: doze optime între 4-26 mg L⁻¹.

Polimeri sub formă de hidrogel

Criogelurile pe bază de chitosan (Chit) și carboximetilceluloză (CMC) au fost folosite pentru adsorbția unor formulări de fungicide mono- (*DT*) și bicomponente (*MC*, *CM* și *CT*). Datele experimentale au fost comparate cu cele obținute pentru criogelurile pe bază de Chit și CMC oxidată (CMCox) obținute prin reticulare covalentă, și anume CMCox1 cu un conținut în grupări aldehidă de 23,8%, CMCox2- 40,7% și CMCox3- 60,2% și un raport molar între grupele NH₂ din Chit și grupele CHO din CMCox de 1:1. În Fig. 23 sunt prezentate rezultatele obținute pentru sorbția formulărilor de fungicide de către criogelurile Chit/CMC (Figura 23A-C) și Chit/CMCox (Figura 23D-H) în funcție de cantitatea de sorbent. Considerând o masă de sorbent de 0,05 g, criogelurile de tip Chit/CMC au arătat următoarea ordine de îndepărtare: $MC \gg Dt > CM > CT$, iar criogelurile ce conțin CMCox1 au reținut pesticidele în următoarea secvență: $MC > CM > Dt > CT$. Fungicidul *MC* a fost cel mai bine reținut de sorbenții de tip Chit/CMC și Chit/CMCox cu o eficiență de îndepărtare de aprox. 80 – 95% în funcție de cantitatea de sorbent utilizată la adsorbție.

Reținerea pesticidului *MC* în matricea criogelurilor Chit/CMC și Chit/CMCox1 a fost confirmată și de imaginile comparative de microscopie optică (Fig. 23I). Membranele de Chit/CMC și Chit/CMCox1 au o colorație albastru-verzui după sorbția pesticidului (Fig. 23I).

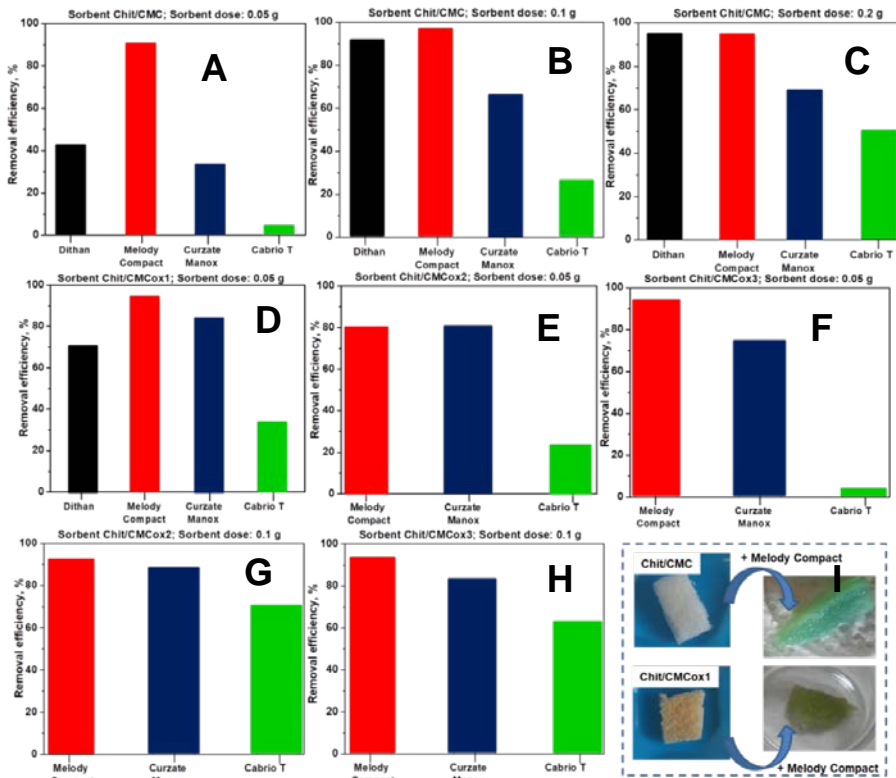


Figura 23. Eficiența îndepărtării formulărilor de pesticide de tip *Dt*, *MC*, *CM* și *CT* în funcție de tipul și cantitatea de sorbent: Chit/CMC (A-C); Chit/CMCox (D-H); (I) imagini de microscopie optică a criogelurilor înainte și după interacțiunea cu pesticidul *MC*.

Datele experimentale de sorbție la echilibru pentru îndepărtarea pesticidului *MC* (concentrație inițială 50 – 400 mg/L) de către sorbenții Chit/CMC și Chit/CMCox3 au fost analizate teoretic prin fitarea modelelor neliniare ale izotermelor Langmuir (Fig. 24E) și Freundlich (Fig. 24F). Modelul Langmuir descrie cel mai bine datele experimentale obținute pentru sorbția pesticidului *MC*, datorită valorilor mari obținute pentru coeficientul de determinare, R^2 (inset Fig. 24E-F). În conformitate cu izoterma Langmuir, capacitățile maxime teoretice de adsorbție a sorbenților Chit/CMC și Chit/CMCox3 pentru pesticidul *MC* (mg/g) au fost de 62,74 mg/g și, respectiv 146,68 mg/g.

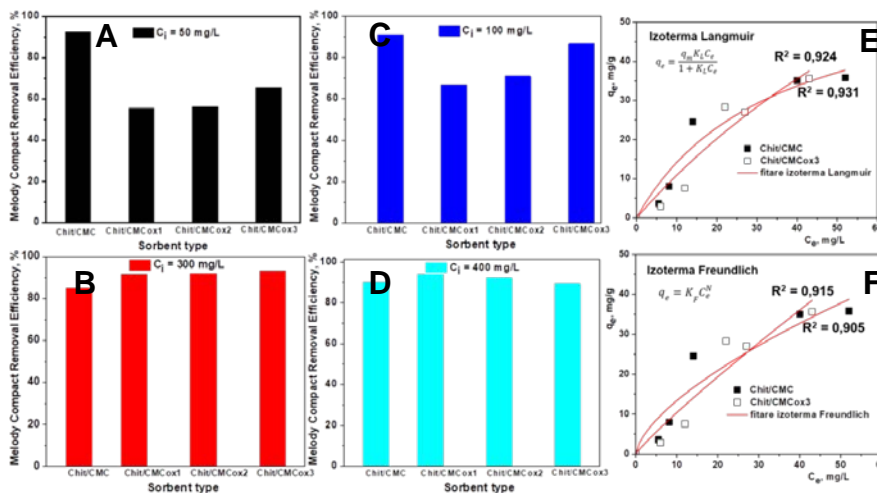


Figura 24. (A-D) Eficiența îndepărtării pesticidului *MC* în funcție de concentrația sa inițială în amestec; (E, F) Izotermele de sorbție la echilibru pentru îndepărtarea pesticidului de către sorbenții Chit/CMC și Chit/CMCox3 fitate cu modelele Langmuir și Freundlich.

Criogelurile pe bază de chitosan (CS), CS/carboximetilceluloză (CMC), CS/dextran sulfat (DxS) și cele pe bază de poli(2-hidroxietil metacrilat) (PHEMA) și pululan (Pull) sau derivați de Pull (DMAPA-Pull) au fost testate și pe dispersiile de formulări *DT* și *MC* în prezența unor săruri ($NaCl$ și Na_2SO_4). În Fig. 25 sunt prezentate rezultatele obținute pentru sorbția formulărilor de

pesticide de către criogelurile pe bază de CS reticulate cu glutaraldehidă (GA). Pentru studiul comparativ de adsorbție au fost luate în considerare atât criogelurile obținute cu diverse concentrații de CS (0.5 wt.%; 1 wt.%, 2 wt.%) cât și cele cu rapoarte diferite de reticulare (5 wt.%, 7.5%, 10 wt.%).

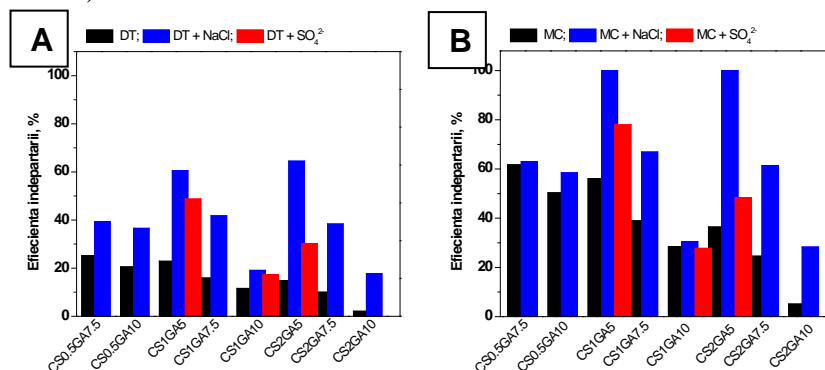


Figura 25. Eficiența îndepărtării formulărilor de pesticide de tip *DT* (A) și *MC* (B) în absența și în prezența sărurilor (NaCl și Na₂SO₄) de către criogelurile pe bază de CS reticulate cu GA. Condiții de sorbție: concentrație inițială *DT* = 0,2 g/L; concentrație inițială *MC* = 0,4 g/L; concentrație NaCl = 10⁻³ M; concentrație Na₂SO₄ = 10⁻³ M; doză sorbent = 250 mg; V_{amestec} = 20 mL; timp de contact = 24 h

Eficiența îndepărtării formulărilor de pesticide de tip *DT* și *MC* a fost influențată atât de concentrația CS și raportul de reticulare folosit la prepararea criogelurilor cât și de prezența sărurilor. Creșterea concentrației de CS de la 0.5 wt.% la 2 wt.% conduce la o creștere a eficienței îndepărtării formulărilor de pesticide în timp ce prin creșterea raportului de reticulare de la 5 wt.% la 10 wt.% se diminuează semnificativ capacitatea de îndepărtare a acestor formulări de pesticide. Sorbenții CS1GA5 și CS2GA5 au prezentat o eficiență de îndepărtare de aprox. 65% pentru pesticidul de tip *DT* (Fig. 25A) și de 100% pentru pesticidul de tip *MC* doar în prezența NaCl (Fig. 25B).

Sorbția formulărilor de pesticide de tip *DT* și *MC* a fost investigată și pe criogelurile pe bază de CS și carboximetilceluloză (CS/CMC) sau CMC oxidată cu un conținut în grupări aldehydă de 23,8% (DA-CMC2.1), 40,7% (DA-CMC2.2) și respectiv 60,2% (DA-CMC2.3) și un raport molar între grupele NH₂ din CS și grupele CHO din CMC oxidată de 1:1 (Fig. 26).

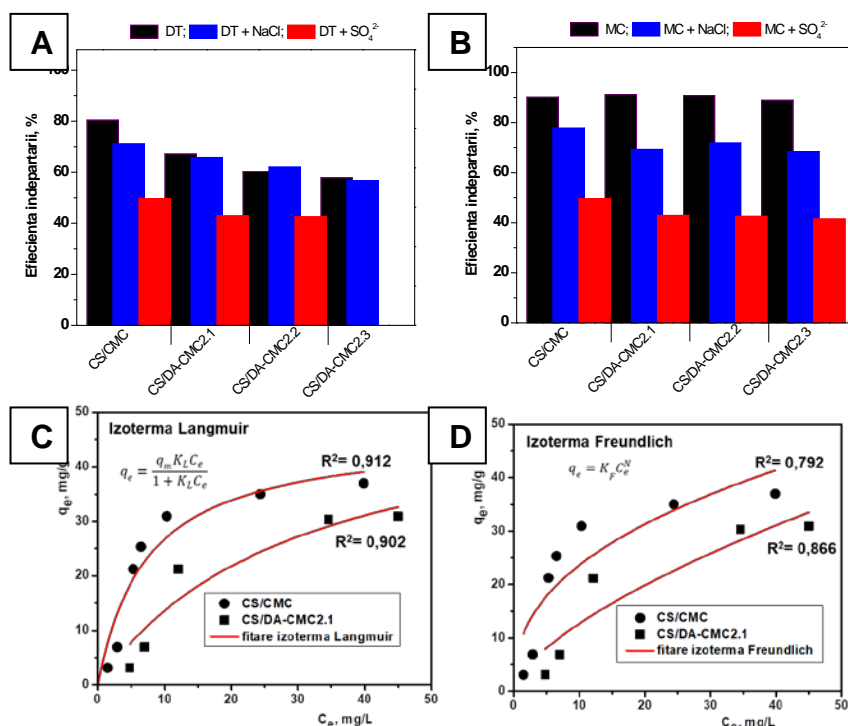


Figura 26. Eficiența îndepărtării formulărilor de pesticide de tip *DT* (A) și *MC* (B) în absența și în prezența sărurilor (NaCl și Na₂SO₄) de către criogelurile pe bază de CS/CMC. Condiții de sorbție: concentrație inițială *DT* = 0,2 g/L; concentrație inițială *MC* = 0,4 g/L; concentrație NaCl = 10⁻³ M; concentrație Na₂SO₄ = 10⁻³ M; doză sorbent = 100 mg; V_{amestec} = 20 mL; timp de contact = 24 h. (C, D) Izotermele de sorbție la echilibru pentru îndepărtarea pesticidului *MC* în prezența NaCl de către sorbenții CS/CMC și CS/DA-CMC2.1 fitate cu modelele Langmuir și Freundlich.

Criogelurile de tip CS/CMC au arătat o eficiență de îndepărtare a formulărilor de pesticide de tip *DT* mai mare de 60% (Fig. 26A) și a celor de tip *MC* de 90% în absența sărurilor (Fig. 26B). Prin adăugarea sărurilor (NaCl și Na₂SO₄) eficiența de îndepărtare este diminuată cu precădere în cazul formulărilor de pesticide de tip *MC*. Datele experimentale de sorbție la echilibru pentru îndepărtarea pesticidului *MC* (concentrația inițială 50 – 400 mg/L) în prezența NaCl de către

sorbentii CS/CMC și CS/DA-CMC2.1 au fost analizate teoretic prin fitarea modelelor neliniare ale izotermelor Langmuir (Fig. 26C) și Freundlich (Fig. 26D). Sorbția pesticidului *MC* în prezența NaCl a fost descrisă cel mai bine de modelul Langmuir, fapt evidențiat de valorile mari obținute pentru coeficientul de determinare, R^2 (comparare inset Figura 26C și 26D). Capacitățile maxime teoretice de adsorbție a sorbenților CS/CMC și CS/DA-CMC2.1 pentru pesticidul *MC* în prezența NaCl conform izotermei Langmuir au fost de 46,15 mg/g și, respectiv 54,22 mg/g.

Studiile experimentale de sorbție au arătat că rețelele interpenetrante pe bază de PHEMA și Pull sau DMAPA-Pull nu prezintă capacitate de îndepărtare a formulărilor de pesticide de tip *DT* în absența sărurilor. Prin adăugarea NaCl în amestecul de pesticid de tip *DT* criogelurile PHEMA/Pull și PHEMA/DMAPA-Pull au prezentat o eficiență de îndepărtare de 15,54% și respectiv 18,72%, iar prin adăugarea Na_2SO_4 s-a obținut o eficiență de îndepărtare de 19,80% și respectiv 22,92%. Pe de altă parte, criogelurile PHEMA/Pull și PHEMA/DMAPA-Pull au fost eficiente la îndepărtarea formulărilor de pesticide de tip *MC* atât în absența cât și în prezența sărurilor (Fig. 27A).

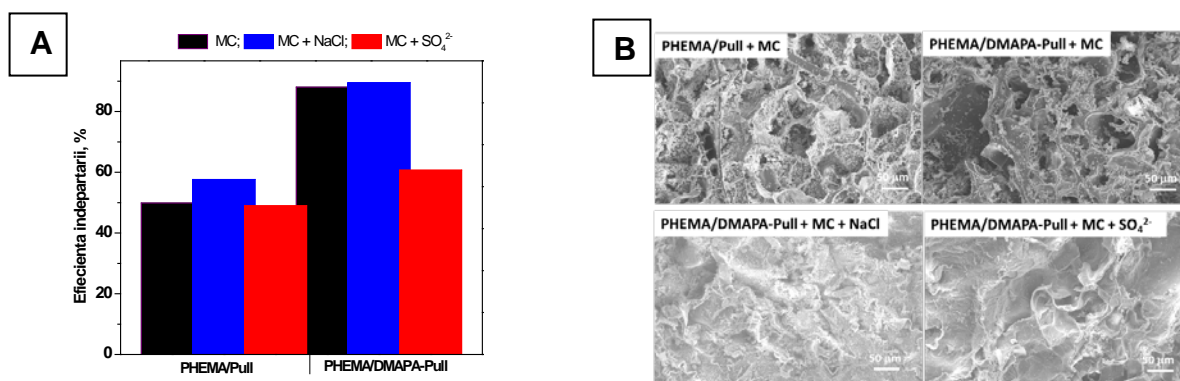


Figura 27. (A) Eficiența îndepărtării fungicidului *MC* în absența și în prezența sărurilor de către criogelurile pe bază de PHEMA și Pull sau DMAPA-Pull. Condiții de sorbție: concentrație inițială *MC* = 0,4 g/L; concentrație NaCl/ Na_2SO_4 = 10^{-3} M; doză sorbent = 50 mg; timp de contact = 24 h. (B) Micrografii SEM ale sorbenților PHEMA/Pull și PHEMA/DMAPA-Pull după interacțiunea cu *MC* în absența și în prezența sărurilor.

Eficiența îndepărtării formulărilor de pesticide de tip *MC* de către criogelurile PHEMA/Pull și PHEMA/DMAPA-Pull nu a fost influențată semnificativ de prezența NaCl în amestec. Însă prezența Na_2SO_4 în formulările de pesticide de tip *MC* a condus la scăderea eficienței de îndepărtare pentru sorbenții ce au în structură derivatul de Pull (Fig. 27A). Morfologia internă a sorbenților PHEMA/Pull și PHEMA/DMAPA-Pull, analizată după sorbția *MC* în absența și în prezența sărurilor, a evidențiat o colapsare puternică a rețelelor polimerice și o scădere substanțială a dimensiunilor porilor în special pentru sorbenții ce au în structură DMAPA-Pull (Fig. 27B).

În Tabelul 8 sunt prezentate comparativ cele mai bune proprietăți de sorbție/îndepărtare a matricilor de tip criogel sintetizate pentru diferite formulări de pesticide.

Tabel 8. Performanța criogelurilor pe bază de polizaharide în îndepărtarea formulărilor de pesticide F, Dt, MC, CT, CM

Cod probă	Pesticid	Doza de sorbent, mg	Săruri adăugate	Eficiența de îndepărtare, %
CSGA2.5	F	250	-	90,2
CS/CMC	Dt	100	-	80,39
CS1GA5	MC	250	NaCl	100
CS2GA5	MC	250	NaCl	100
CS/CMC	MC	100	-	90,12
CS/DA-CMC2.1	MC	100	-	91,09
CS/DA-CMC2.2	MC	100	-	90,73
PHEMA/DMAPA-Pull	MC	50	-	88,03
PHEMA/DMAPA-Pull	MC	50	NaCl	89,53
CS/DA-CMC2.2	CT	100	-	71,67
CS/DA-CMC2.2	CM	100	-	86,64

Criogelurile pe bază de CS reticulate cu GA într-un raport de 2,5 wt.% s-au dovedit a fi cele mai adecvate pentru o îndepărtare eficientă a insecticidului F (RE: 90,2%; doza de sorbent =250 mg). Criogelurile pe bază de CS reticulate cu GA într-un raport de 5 wt.% au prezentat o eficiență foarte bună la îndepărtarea fungicidului MC în prezența NaCl (RE: 100%; doza de sorbent =250 mg). Același fungicid a fost îndepărtat foarte bine și atunci când s-au utilizat matricile pe bază de CS/CMC, CS/CMC oxidată sau rețelele interpenetrante pe bază de PHEMA/DMAPA-Pull (RE: 88-91%; doze de sorbent =50, 100 mg). Criogelurile pe bază de CS și CMC oxidată (proba CS/DA-CMC2.2) au fost eficiente și la îndepărtarea pesticidelor de tip CT și CM (RE: 71.67 și, respectiv 86.64%; doza de sorbent =250 mg),

Polimeri sub formă de microsferă (ms)

Au fost testate microsferă pe bază de pululan, dextran și chitosan funcționalizate cu grupe aminice terțiare și/sau cuaternare (Pul-DMA și Dex-DEA)- sintetizate și caracterizate în cadrul *activității A2.2.*, sau compozite cu polietilenimina (PEI) (Pul/PEI) și polivinilalcool (PVA) (CS/PVA) -sintetizate și caracterizate în cadrul *A3.3* (Fig. 28(A,B), Tab. 9) în dispersii de MC și CT, în prezență sau nu de sare (NaCl, Na₂SO₄).

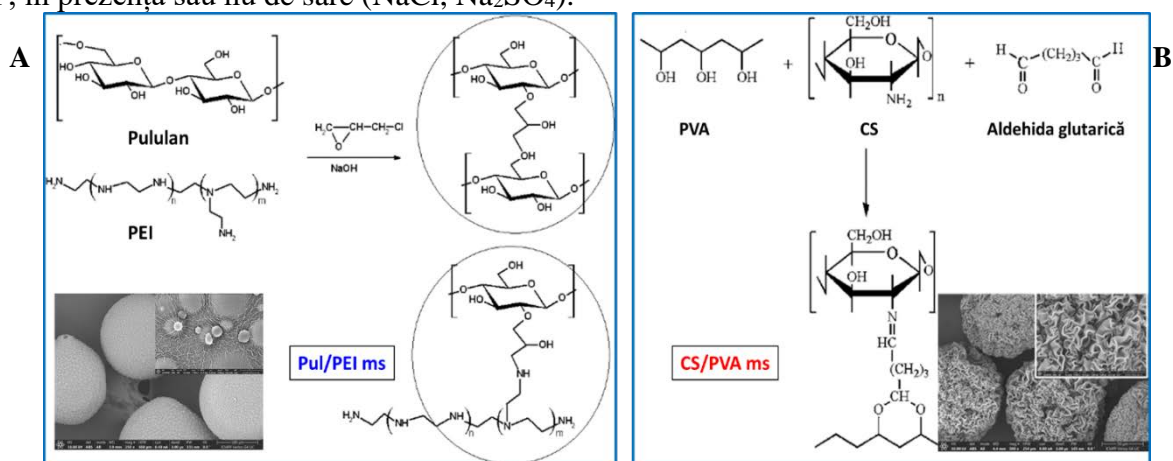


Figura 28. Structura chimică a microsferelor Pul/PEI (A) și CS/PVA (B).

Tabelul 9. Caracteristicile principale ale microsferelor de Pul/PEI și CS/PVA

Ms	C.S. (mechiv./g)	q (apa, pH 5)	Dimensiune (μm)
Pul/PEI	3,24	4,9 ± 0,15	30 - 100
CS/PVA	2,42	4,8 ± 0,21	20 - 85

C.S.- capacitatea de schimb ionic
q - gradul de umflare calculat ca raportul dintre volumul ms în stare umflată și cel în stare uscată

Microsferăle de Pul/DMA și Dex/DEA sintetizate și caracterizate în cadrul *activității A2.2.* au fost folosite în studii de adsorbție a formulării de fungicid MC. Procesul de îndepărtare a MC a fost optimizat din punct de vedere al influenței dozei de sorbent (Fig. 29), concentrației MC (Fig. 30) și timpului necesar pentru îndepărtarea MC (Fig. 31).

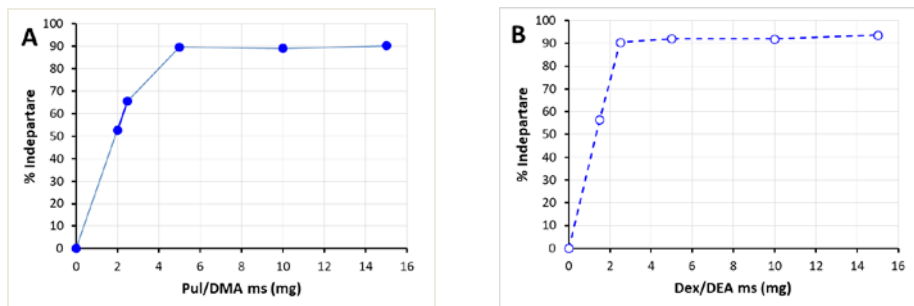


Figura 29. Variația RE% cu doza de sorbent: microsferăle de Pul/DMA (A) și Dex/DEA (B).

Creșterea cantității de sorbent determină mărirea procentului de îndepărtare a MC (concentrație 0.2 g/L), gradul maxim de îndepărtare a fungicidului (90%) fiind obținut în prezența a

5 mg de microsfere de Pul/DMA (Fig. 29A) și 2.5 mg de Dex/DEA (Fig. 29B).

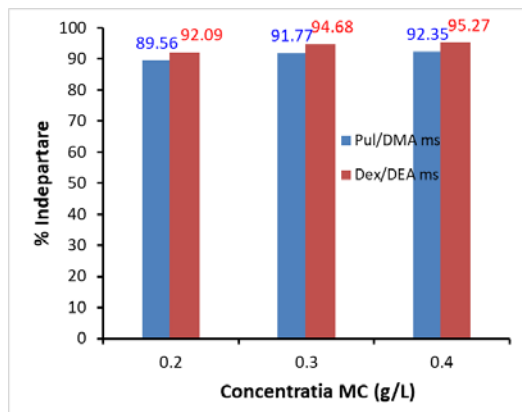


Figura 30. Eficiența de îndepărtare a MC folosind 5 mg microsfere și diferite concentrații de MC.

Capacitatea de adsorbție a crescut odată cu mărirea concentrației de fungicid; acest lucru evidențiază interacțiunea chimică puternică dintre moleculele de fungicid și grupele funcționale ale microsferelor. La concentrație mare de MC, numărul de ioni de sorbat care ar putea interacționa cu grupele funcționale disponibile din adsorbant (microsfere) crește, prin urmare adsorbția MC este îmbunătățită.

Procesul de îndepărtare a MC prin folosirea microsferelor este unul complex. La început are loc o adsorbție a formulării de fungicid pe suprafața microsferelor urmată de un proces de floclare. Acest fapt explică valorile RE% mari (95%) determinate indiferent de concentrația inițială a fungicidului.

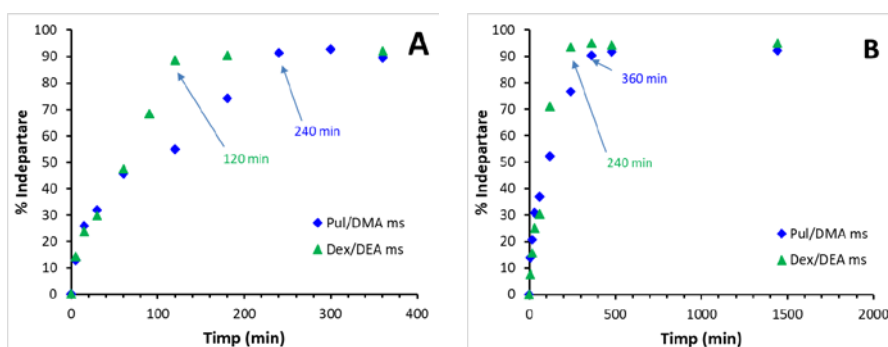


Figura 31. Efectul timpului de contact asupra eficienței de îndepărtare a MC de către microsferele de Pul/DMA și Dex/DEA, la concentrații diferite de fungicid; 0.2 g/L (A) și 0.4 g/L (B).

Eficiența de îndepărtare crește cu timpul de contact, atingând o valoare asimptotică când, nu mai poate fi îndepărtat fungicid din soluție (Figura 31A,B). La valorile asimptotice ale RE%, cantitatea de fungicid adsorbită pe microsfere se află în echilibru dinamic cu cantitatea de MC desorbit din adsorbant. Timpul necesar pentru a atinge valoarea asimptotică a RE% crește la creșterea concentrației de MC (Figura 31B). Astfel, RE% devine constantă după 240 min și respectiv, 360 min prin folosirea microsferelor de Pul/DMA în contact cu MC de concentrație 0.2 g/L și respectiv, 0.4 g/L. O tendință similară se observă și în cazul microsferelor de Dex/DEA cu remarcarea unei reduceri a timpului necesar îndepărtării MC. Acest fapt poate fi explicat de conținutul mai mare în grupe cationice al microsferelor de Dex. Studiile de reținere a MC au fost efectuate folosind o concentrație dublă de fungicid (0,4 g/L). Rezultatele au arătat că performanța de îndepărtare a MC este dependentă de cantitatea de ms, indiferent de concentrația dispersiei inițiale de fungicid. Ms de Pul-DMA au îndepărtat ~95% din MC la o doză de 2,5 mg (Fig. 32A), în timp ce ms Pul/PEI au prezentat RE%=97,5% (Fig. 32A) dar pentru o doză mult mai mare de ms (10 mg). Aceasta înseamnă că ms Pul-DMA sunt mai eficiente în îndepărtarea MC decât ms Pul/PEI, independent de concentrația fungicidului, probabil datorită tăriei ionice mai mari a grupelor aminice terțiare și prezenței suplimentare a legăturilor carbamat. Procesul de îndepărtare a MC de către cele două tipuri de ms are la bază interacțiunea electrostatică dintre grupele cu sarcină opusă de pe ms și respectiv, particulele de fungicid, dar și legăturile necovalente de chelare a Cu^{2+} din oxiclorigura de cupru la grupele carbamat și aminice din microsfere. De asemenea, se pot forma legături de H între grupele amidice și carbamidice din iprovalicarb și cele carbamat din ms de Pul-DMA sau aminice primare, secundare și terțiare din ms de Pul/PEI. Imaginile optice arată că procesul de îndepărtare a MC este unul complex observându-se apariția flocoanelor (agregatelor) (Fig. 32 C și D).

Valorile negative ale ζ corespunzătoare dozelor optime (Fig. 32B) au confirmat presupunerea că îndepărtarea particulelor de MC are loc atât prin intermediul interacțiunilor electrostatice (mecanism tip mozaic) cât și prin legături de (i) chelare a ionilor de Cu^{2+} și (ii) H între

grupările funcționale ale ms și cele ale *MC*. Microfotografiile SEM (Fig. 32 E și F) ale sedimentului obținut la doza optimă de ms evidențiază prezența agregatelor de fungicid pe suprafața ms dar și aglomerarea ms datorită interacțiunilor dintre particulele de *MC*.

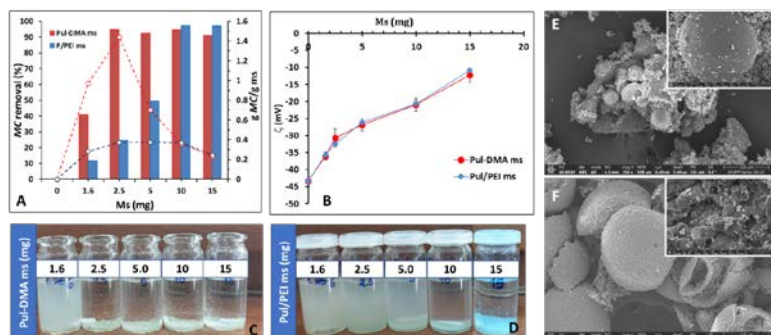


Figura 32. Dependenta RE% și a capacității de reținere a dispersiei de *MC* de cantitatea de ms (A); variația potențialului zeta a dispersiei de *MC* cu doza de ms (B); imagini optice ale procesului de îndepărtare a *MC* folosind cele două tipuri de ms (C,D) și fotografiile SEM ale sedimentului format din ms de Pul-DMA (E) și P/PEI (F) și particulele de *MC* cules la doza optimă de ms.

Adăugarea sărurilor (NaCl și Na_2SO_4) în dispersii afectează în mică măsură atât eficiența de îndepărtare a fungicidelor cât și doza optimă de microsferă la care se obține RE% maximă. Astfel, în cazul ms de Pul-DMA, RE% scade de la 95% în dispersii de *MC* fără sare la 93% în NaCl și 90% în Na_2SO_4 (Fig. 33A,B), aceste valori fiind obținute pentru doze de 5 mg (NaCl) și respectiv, 10 mg (Na_2SO_4). Scăderea RE% este nesemnificativă (de până la 1%) în cazul ms de Pul/PEI când adăugarea sărurilor nu afectează nici doza optimă de ms.

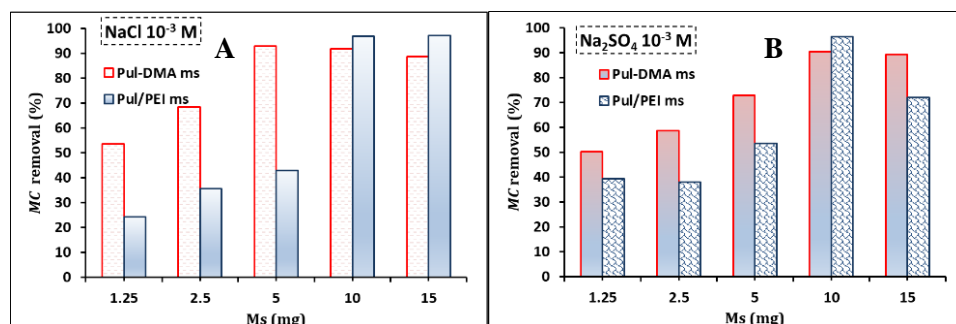


Figura 33. Variația RE% cu cantitatea de microsferă în dispersii apoase de *CT* conținând sare: microsferă de Pul-DMA și Pul/PEI în NaCl 10⁻³M (A) și Na_2SO_4 10⁻³M (B).

Microsferele compozite din CS/PVA au fost folosite ca sorbent pentru fungicidul *CT* cu concentrația 0.2 g/L. Eficiența de îndepărtare a *CT* a crescut cu mărirea cantității de ms, obținându-se o RE% =75% pentru doza optimă de 30 mg (Fig. 34A), capacitatea maximă de reținere a *CT* fiind de 54 mg/g ms (Fig. 34D).

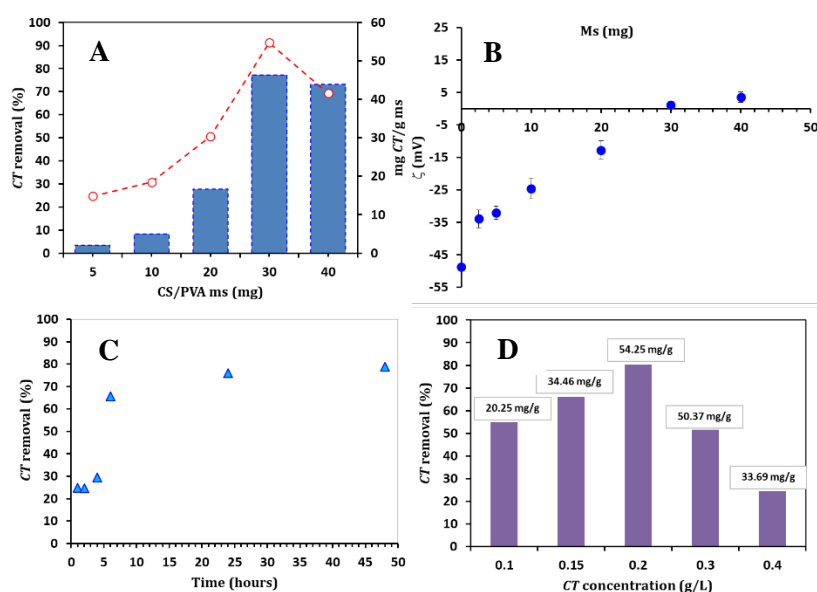


Figura 34. Variația RE% și a capacității de reținere a *CT* (A) și a potențialului zeta (B) cu cantitatea de ms de CS/PVA; Cinetica de reținere a *CT* la doza optimă de ms (30 mg) (C); Efectul concentrației inițiale a dispersiei de fungicid asupra RE% (30 mg ms) (D).

Reținerea *CT* de către ms CS/PVA poate fi pusă pe seama interacțiunilor electrostatice dintre grupele aminice încărcate pozitiv ale CS și particulele încărcate negativ de fungicid. De asemenea, grupele aminice pot lega coordonativ Zn din componenta metiram a *CT* iar legături de H

se pot forma între grupele NH și COO⁻ ale celor două componente din CT cu grupele hidroxil și aminice din ms de CS/PVA. Astfel, prin creșterea cantității de ms crește și numărul de grupe pozitive care pot interacționa cu particulele de CT și RE% este mai bună. Figura 34B prezintă efectul cantității de ms asupra valorilor ζ . Se observă că valorile ζ au crescut pe întregul domeniu de ms, de la valorile negative ale suspensiei inițiale de CT (-48,73 mV) la cele pozitive și anume $\zeta = 3.61$ mV (40 mg ms). La doza optimă de ms (30 mg) valoarea ζ este apropiată de zero (1.18 mV) ceea ce certifică predominanța mecanismului de neutralizare. De asemenea, RE% crește cu creșterea concentrației de CT (Fig. 34D) de la 0.1 la 0,2 g/L. La concentrații mai mari de 0,2 g/L de fungicid, scade atât eficiența de îndepărtare, cât și cantitatea de fungicid reținută pe 1 gram de ms. Acest comportament se poate datora blocării rapide a sarcinilor de pe suprafața ms în prezența unui exces de sarcini negative ale particulelor de CT, o concentrație mai mare determinând o viteză crescută a procesului de adsorbție. După interacțiune, suprafața ms devine mai hidrofobă și împiedică accesul altor particule de CT. Această posibilă explicație este susținută de măsurătorile dimensiunilor sedimentului format din ms și CT (Fig. 34D).

Măsurătorile EDX (Fig. 35) au pus în evidență prezența sulfurului, clorului precum și a ionilor de Zn pe suprafața ms de CS/PVA-CT (Fig. 35C) demonstrând capacitatea de îndepărtare a ambelor componente ale fungicidului. După cum se poate observa din Fig. 35D, distribuția dimensiunilor sedimentului CS/PVA ms-CT în stare umflată devine bimodală; dimensiunile medii (D50) ale ms de CS/PVA au scăzut după sorbția CT (Fig. 35D) de la 250 la 140 nm ceea ce indică o interacțiune puternică între fungicid și grupările funcționale ale matricei suport și o hidrofobizare a acestora.

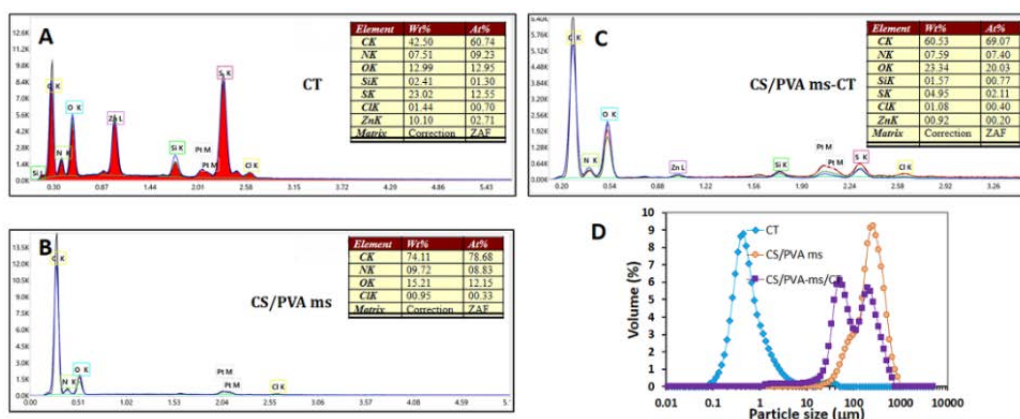


Figura 35. Spectrele EDX pentru particulele de CT (A), ms de CS/PVA (B) și sedimentul format din ms cu CT (C); Distribuția dimensiunii particulelor de CT, ms și sedimentului ms cu CT (D).

Pentru comparație, experimentele de îndepărtare a fungicidului CT au fost efectuate folosind și microsfele Pul-DMA și Pul/PEI (Fig. 36). Ms Pul-DMA au o eficiență de îndepărtare mai bună prin comparație cu ms de CS/PVA, o valoare RE% de 74% obținându-se pentru o doză mult mai mică de microsfele (10 mg). În schimb, 77% din fungicid rămâne nereținut în prezența a 30 mg de ms de Pul/PEI, acestea prezentând cea mai mică performanță. Rezultatele se pot pune pe seama conținutului mult mai mic în grupe aminice primare care pot coordina sau interacționa electrostatic sau prin legături de hidrogen cu ionii de Zn sau ibrovalicarbul din componenta particulelor de CT.

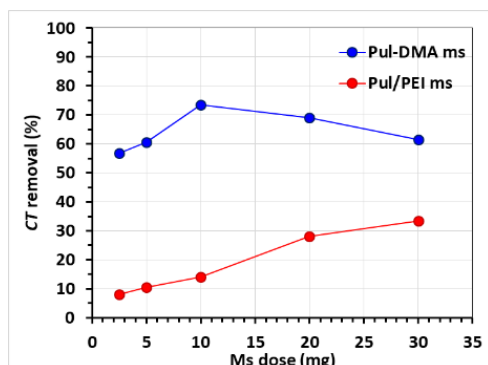


Figura 36. Variația RE% a CT cu cantitatea de ms de Pul-DMA și Pul/PEI.

În tabelul 9 este prezentată selecția probelor cu cele mai bune rezultate.

Tabel 9. Performanța microsferelor pe bază de polizaharide în îndepărtarea fungicidelor MC și CT.

Microsfere	Contaminant/Mediu de dispersie					
	MC			CT		
Pul-DMA	Apă	Apă+NaCl (10 ⁻³ M)	Apă+Na ₂ SO ₄ (10 ⁻³ M)	Apă	Apă+NaCl (10 ⁻³ M)	Apă+Na ₂ SO ₄ (10 ⁻³ M)
<i>Doza optimă (mg)</i>	2.5	5	10	10	-	-
<i>RE (%)</i>	95	93	90.5	73.4	-	-
<i>Capac. maximă de reținere (g/g)</i>	1.44	1.56	1.55	0.46	-	-
<i>mg Ms</i>	2.5	1.25	1.25	2.5	-	-
Dex-DEA						
<i>Doza optimă (mg)</i>	5	-	-	40	-	-
<i>RE (%)</i>	95	-	-	50.7	-	-
<i>Capac. maximă de reținere (g/g)</i>	1.56	-	-	0.136	-	-
<i>mg Ms</i>	5	-	-	5	-	-
Pul/PEI						
<i>Doza optimă (mg)</i>	10	15	10	30	-	-
<i>RE (%)</i>	97.5	97	96.4	33.4	-	-
<i>Capac. maximă de reținere (g/g)</i>	0.37	0.73	1.03	0.066	-	-
<i>mg Ms</i>	10	2	1.5	2.5	-	-
CS/PVA						
<i>Doza optimă (mg)</i>				30	20	40
<i>RE (%)</i>				77.3	76.6	77.7
<i>Capac. maximă de reținere (g/g)</i>				0.055	0.075	0.051
<i>mg Ms</i>				30	20	20

Microsferele pe bază de Pul și Dex funcționalizate cu grupe aminice terțiare și/sau cuaternare au prezentat cele mai mari capacități de reținere a fungicidelor MC și CT (1,44 și 1,56 g MC/ g ms; 0,46 g CT/ g ms) precum și cantități mici de sorbent necesare pentru îndepărtarea acestora (2,5 mg Pul-DMA ms și 5 mg Dex-DEA ms)/MC; 5 mg Dex-DEA ms/CT).

Obiectivul 3 a fost îndeplinit în totalitate.

Rezultatele științifice ale acestor studii recomandă testarea polimerilor ionici (PE) solubili și reticulați (hidrogeluri) sintetizați în cadrul proiectului, ca floclulanți/adsorbanți pentru contaminanții investigați întâlniți în apele reziduale reale.

IMPACTUL ESTIMAT AL REZULTATELOR OBȚINUTE

Rezolvarea obiectivelor propuse în cadrul proiectului contribuie din punct de vedere științific la îmbogățirea cunoștințelor în domeniul polielectrolitelor prin:

(i) sinteza și caracterizarea de noi *polimeri ionici cu structură bine definită*, bazați pe surse regenerabile și ecologice (polizaharide), și anume 1. polimeri solubili, pe bază de pululan cu grupe de amină terțiară sau cuaternară de amoniu cu sau fără grupe hidrofobe; 2. hidrogeluri sub formă de monoliți și/sau membrane, precum și microsfele cu morfologie reglabilă prin tehnici de criogelare și reticulare în suspensie;

(ii) stabilirea unor *relații clare* între structurile chimice ale polimerilor ionici sintetizați și proprietăți fizico-chimice (vâscozitate, conductivitate, grad de reticulare, dimensiunea porilor etc) susținute din punct de vedere experimental și teoretic prin modele credibile (Fedors/Rao, Wolf, Oosawa, Manning) care să faciliteze controlul proprietăților materialelor pentru noi

aplicații, inclusiv cele de purificare a apelor uzate;

(iii) testarea, *în premieră*, a derivaților de polizaharide sintetizați ca floclanți/sorbanți în dispersii apoase mono- sau multicomponente, care au conținut poluanți de tip anorganic (caolin, oxizi) și organic (formulări de pesticide). Investigațiile au vizat impactul unui număr mare de parametri caracteristici compușilor macromoleculari (structura chimică, conținutul în grupe ionice, tipul sarcinii, grad de reticulare, natura reticulantului, porozitate, concentrație), contaminanților (natura, dimensiune, concentrație), și mediului (pH, polaritate, salinitate) asupra eficienței probelor de polimeri de a agrega/adsorbi și îndepărta contaminanții investigați din dispersii sintetice. La finalul acestor studii au fost selectați cei mai performanți polimeri (în termeni de doză optimă de polimeri sau eficiență de îndepărtare), ca floclanți/adsorbanți pentru contaminanții investigați din apele reziduale sintetice.

În cadrul proiectului au fost propuse și sintetizate mai multe tipuri de polimeri ionici a căror structură chimică și proprietăți fizico-chimice au permis utilizarea ca floclanți/adsorbanți pentru o gamă largă de contaminanți, de tip anorganic și organic. Deși cercetarea efectuată pentru rezolvarea obiectivelor acestui proiect are un caracter fundamental, informațiile obținute și polimerii selectați ca fiind cei mai performanți floclanți/adsorbanți pentru contaminanții investigați pot conduce la alcătuirea unei baze de date necesară demersului de clarificare a mai multor probleme privitoare la utilizarea practică a noilor tipuri de materiale ionice biodegradabile, netoxice și ieftine în domeniul purificării apelor uzate reale în vederea reutilizării lor și a respectării cerințelor din ce în ce mai stricte ale standardelor impuse în materie de calitate, fiabilitate, economie și durabilitate.

Rezultatele relevante

Valorificarea și diseminarea cunoștințelor, competențelor și rezultatelor cercetării a fost realizată prin:

(i) publicarea de lucrări științifice de specialitate cu vizibilitate în lumea științifică (ISI) și cu factor de impact (**13** articole din care **11** cu factor de impact ridicat (> 4), **1** manuscris în stadiu de evaluare la React. Func. Polym. (React-D-23-00744R1) și **1** articol în reviste fără factor de impact) și prezentarea rezultatelor sub formă de comunicări orale sau postere la întâlniri științifice internaționale (**16**);

(ii) contribuția la specializarea studentei doctorand Maria Magdalena Năfureanu a cărei teză de doctorat "*Polimeri ionici. Comportare în soluții și dispersii apoase*" se înscrie total în tematica proiectului; acest demers răspunde politicii naționale de creștere a numărului de tineri cercetători bine pregătiți.

➤ *Rezultatele științifice precum și indicatorii realizați în cadrul proiectului se regăsesc și pe pagina web a prezentului proiect: <https://icmpp.ro/projects/l5/about.php?id=34>*

Diseminarea rezultatelor

Toate obiectivele propuse în perioada de derulare 2021-2023 au fost îndeplinite în totalitate, rezultatele obținute fiind diseminate după cum urmează:

Livrabile/indicatori planificați	Livrabile/indicatori realizați
Articole publicate/acceptate/în evaluare în reviste indexate ISI: 6	1. <i>Efficacy of quaternary ammonium groups based polyelectrolytes for the reduction of various pesticide formulations content from synthetic wastewater</i> , L. Ghimici, M. Nichifor, Sep. Purif. Technol. 276 (2021) 119325. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119325 (Q1, FI=8.6)

2. *Synthesis of Thiourea-Graft-Polyethyleneimine and Its Performance in Flocculation of Some Inorganic Particles*, C.-A. Ghiorghita, L. Ghimici, G.-L. Ailiesei, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (14) (2021) 5167–5175. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00555>, (Q2, FI=4.2)
3. *Physically cross-linked chitosan/dextrin cryogels entrapping *Thymus vulgaris* essential oil with enhanced mechanical, antioxidant and antifungal properties*, M.V. Dinu, A.C. Grădinaru, M.M. Lazăr, I.A. Dinu, I.E. Răschip, N. Ciocarlan, *Int. J. Biol. Macromol.* 184 (2021) 898–908. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.068>(Q1, FI=8.025)
4. *Analysis of copper(II), cobalt(II) and iron(III) sorption in binary and ternary systems by chitosan-based composite sponges obtained by ice-segregation approach*, M.V. Dinu, D. Humelnicu, M.M. Lazăr, *Gels* 7 (2021) 103. <https://doi.org/10.3390/gels7030103> (Q1, FI=4.6)
5. *Grafted Pullulan Derivatives for Reducing the Content of some Pesticides from simulated Wastewater*, L. Ghimici, M. Constantin, M.-M. Năfureanu, *Polymers* 14 (2022) 2663-2667. <https://doi.org/10.3390/polym14132663> (Q1, FI=5)
6. *Macroporous 3D Chitosan Cryogels for Fastac 10EC Pesticide Adsorption and Antibacterial Applications*, I.A. Dinu, L. Ghimici, I.E. Raschip, *Polymers* 14 (2022) 3145-3160. <https://doi.org/10.3390/polym14153145> (Q1, FI=5)
7. *Aminopolycarboxylic acids-functionalized chitosan-based composite cryogels as valuable heavy metal ions sorbents: Fixed-bed column studies and theoretical analysis*, M.V. Dinu, I. Humelnicu, C.A. Ghiorghita, D. Humelnicu, *Gels* 8 (2022) 221. <https://doi.org/10.3390/gels8040221> (Q1, FI=4.6)
8. *Cationic Pullulan Derivatives Based Flocculants for Removal of Some Metal Oxides from Simulated Wastewater*, L. Ghimici, M.M. Năfureanu, M. Constantin, *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023), 4383. <https://doi.org/10.3390/ijms24054383> (Q1, FI= 5.6)
9. *Abatement of some commercial fungicide content from model dispersions by a new thiourea-graft-polyethyleneimine derivative*, L. Ghimici, C.-A. Ghiorghită, M.-M. Năfureanu, *Environ. Sci. Poll. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27260-2> (FI=5.19)
10. *Self-Assembled Chitosan/Dialdehyde Carboxymethyl Cellulose Hydrogels: Preparation and Application in the Removal of Complex Fungicide Formulations from Aqueous Media*, C.-A. Ghiorghita, M. M. Lazar, L. Ghimici, M.V. Dinu, *Polymers* 15 (2023) 3496. <https://doi.org/10.3390/polym15173496> (Q1, FI=5)
11. *New quaternary ammonium derivatives based on citrus pectin*, M.-C. Stanciu, M. Nichifor, G.-L. Ailiesei, I. Popescu, G.-E. Hitruc, L. Ghimici, C.G. Tuchilis, *Polymers* 15 (2023) 4492. <https://doi.org/10.3390/polym15234492> (Q1, FI=5)
12. *The separation of kreutzonit particles by cationic pullulan derivatives from model suspension*, L. Ghimici, M. Constantin, *Environ. Chall.* 5 (2021) 100352. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100352>
13. *Insight of the viscometric behavior of pullulan and curdlan derivative solutions: Effect of the nature and salt concentration*, M. M. Năfureanu, L. Ghimici, M. Constantin, D.M. Suflet, E.A. Lopez-Maldonado, C.-E. Brunchi, - *manuscris aflat în evaluare la React. Funct. Polym.* (React-D-23-00744R1)

	Realizat: 12
Participări la conferințe naționale și internaționale: 10	<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Aqueous Solutions of chitosan: viscometric and flocculation properties</i>, Cristina Eliza Brunchi, <u>L. Ghimici</u>, Proceeeding of the 10th International Conference TEXTEH Bucharest, Romania 2021, p. 123-129. DOI: 10.35530/TT.2021.21 (Comunicare orală) 2. <i>Chitosan aqueous solutions: viscometric and flocculation properties</i>, C.-E. Brunchi, <u>L. Ghimici</u>, The 10th International Conference TEXTEH 2021, Bucharest, Romania October 21-22, 2021. (Comunicare orală) 3. <i>Cryogenically-structured composite biomaterials</i>, <u>M.V. Dinu</u>, M.M. Lazăr, I.E. Răschip, Congresul Internațional „Pregătim viitorul promovând excelența”, Universitatea „Apollonia” din Iași, 1 -3 martie 2021(Comunicare orală) 4. <i>Formation of 1D-oriented structure in chitosan-based hydrogels</i>, M.M. Lazăr, <u>M.V. Dinu</u>, Congresul Internațional „Pregătim viitorul promovând excelența”, Universitatea „Apollonia” din Iași, 1 -3 martie 2021 (Comunicare orală) 5. <i>3D anisotropic polysaccharide-based cryogels as multifunctional eco-friendly materials for wastewater treatment</i>, <u>M.V. Dinu</u>, M.M. Lazar, I.A. Dinu, I.E. Raschip, C.-A. Ghiorghita, <u>L. Ghimici</u>, 11th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM11), Muttentz, Switzerland, 8 – 10 September 2021 (Comunicare orală) 6. <i>Synthesis and flocculation performance of thiourea-g-polyethyleneimine</i>, C.-A. Ghiorghita, <u>L. Ghimici</u>, Congresul Internațional „Pregătim viitorul promovând excelența”, Universitatea „Apollonia” Iași, 1-3 martie 2021 (Poster). 7. <i>Removal of some commercial pesticides formulations by polyelectrolytes based flocculants</i>, <u>L. Ghimici</u>, M. Constantin, <u>M.M. Năfureanu</u>, 12th International Conference on Materials Science and Engineering, Bramat 2022, Brasov, 9-12 martie 2022 (Comunicare orală) 8. <i>Chitosan Efficacy as Flocculant in Removal of Some Pesticides</i>, <u>C. E. Brunchi</u>, M. M. Năfureanu, <u>L. Ghimici</u>, 12th International Conference on Materials Science and Engineering, Bramat 2022, Brasov, 9-12 martie 2022 (Comunicare orală) 9. <i>Facile Synthesis of Thiourea-Polyethyleneimine and its Application as Flocculant to Separate Inorganic Particles in Model Suspensions</i>, C.A. Ghiorghită, G.L. Ailiesei, <u>L. Ghimici</u>, 12th International Conference on Materials Science and Engineering, Bramat 2022, Brasov, 9-12 martie 2022 (Comunicare orală) 10. <i>Macroporous Three-Dimensional Chitosan Cryogels for Pesticide Adsorption and Antibacterial Applications</i>, <u>M.V. Dinu</u>, <u>L. Ghimici</u>, I.E. Răschip, 12th International Conference on Materials Science and Engineering, Bramat 2022, Brasov, 9-12 martie 2022 (Comunicare orală) 11. <i>Recent Advances in multicomponent polymer systems with controlled 3D architectures</i>, <u>M.V. Dinu</u>, M.M. Lazar, I.E. Raschip, C.A. Ghiorghita, I.V. Platon, Congresul Internațional „Pregatim viitorul promovand excelența”, Universitatea „Apollonia” Iași, 28 februarie - 2 martie 2022 (Comunicare orală) 12. <i>Development of multifunctional bioactive polysaccharide-based composite hydrogel by a dual ice-templating strategy</i>, <u>M.V. Dinu</u>, I.E.

	<p>Raschip, C.A. Ghiorghita, M.M. Lazar, I.V. Platon, Conferinta „EPF 2022- European Polymer Congress” , Praga, 22 iunie -1 iulie 2022. (Comunicare orală)</p> <p>13.<i>Derivați de pullulan greșiți pentru reducerea conținutului unor pesticide din ape uzate simulate</i>, <u>M.M. Năfureanu, M. Constantin, L. Ghimici</u>, Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor – SCSSMD 2023, 23 iunie, Iași. (Comunicare orală)</p> <p>14.<i>Flocculation of FeO and TiO₂ particles by cationic pullulan derivatives</i>, <u>M.M. Năfureanu, M. Constantin, L. Ghimici</u>, 12th International Conference on Environmental Engineering and Management – ICEEM 12, Iași, 13-16 Septembrie 2023. (Comunicare orală)</p> <p>15.<i>Cationic pullulan derivatives for removal of some commercial fungicides from simulated wastewater</i>, <u>C.E. Brunchi, M.M. Năfureanu, M. Constantin, L. Ghimici</u>, 12th International Conference on Environmental Engineering and Management- ICEEM 12, Iași, 13-16 Septembrie 2023. (Comunicare orală)</p> <p>16.<i>Viscosity and flocculation properties of some cationic pullulan derivatives</i>, <u>M.M. Năfureanu, M. Constantin, L. Ghimici</u>, 29th Progress in Organic and Macromolecular Compounds, MACRO Iași, 04-06 Octombrie 2023. (Poster)</p>
	Realizat: 16

Director de proiect,

Dr. Luminița Ghimici

