

## RAPORT FINAL DE ACTIVITATE

*Titlul proiectului:* „Chemosenzori luminescenti pe baza de hidrogeluri de chitosan pentru detectia si indepartarea metalelor grele” / „Chitosan based hydrogels as luminescent chemosensors for detection and removal of heavy metals”

*Nr. Contractului:* 12/2018

*Anul finalizarii:* 2019

*Durata proiectului:* 17 luni

*Partener roman:* Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni”, Director Dr. Anton Airinei

*Director de proiect:* Dr. Habil. Luminita Marin

*Partener strain:* Wuhan Institute of Technology, Profesor WANG Cunwen

*Obiective generale urmarite:* Dezvoltarea de chemosenzori luminescenti cu eco-design, pentru detectia si indepartarea metalelor grele.

*Descrierea stiintifica si tehnica a rezultatelor si gradul de realizare a obiectivelor*

Proiectul si-a propus testarea proprietatilor de detectie a metalelor grele, cu atentie deosebita pentru mercur, a doua materiale poroase sub forma de hidrogel liofilizat, pe baza de chitosan.

In acest sens echipa romana a sintetizat doua hidrogeluri, unul pe baza de chitosan si fenotiazina si altul pe baza de chitosan si citral. Hidrogelul pe baza de chitosan si citral nu a aratat o sensibilitate specifica fata de mercur, in timpul ce hidrogelul pe baza de chitosan si fenotiazina a prezentat un comportament caracteristic care ne-a permis sa estimam posibilitatea aplicarii ca sensor rapid pentru detectarea mercurului din apele potabile. Pentru evaluarea potentialului hidrogelului pentru acest scop, au fost facute teste preliminare de investigare optica (vizuala si spectroscopica) a rezultatelor interactiei hidrogelului cu mercurul. Pentru a stabili mecanismul de interactie probele obtinute prin adsorbția mercurului au fost analizate prin spectroscopie FTIR si difractie de raze X. Evaluarea calitativa si cantitativa a adsorbției a fost facuta prin microscopie SEM-EDAX si masuratori gravimetrice. S-a concluzionat ca mercurul are o afinitate deosebita fata de hidrogelul investigat datorita prezentei heteroatomilor de azot si sulf, fapt ce duce la formarea de legaturi dative si ca rezultat are loc o reticulare suplimentara a hidrogelului cu formarea unei morfologii secundare in peretii porilor hidrogelului. Drept rezultat hidrogelul capata consistenta unui material cauciucos, usor de observat visual. Investigarea selectivitatii hidrogelului fata de mercur in comparative cu alte 14 metale relevante pentru mediu a evidentiat comportamentul selectiv fata de mercur. Hidrogelul a dovedit deasemeni sensibilitate, transformarea sa in material

causiucos producandu-se la concntratii ale mercurului sub cele admise legal. Hidrogelul poate fi prelucrat sub forma de film de xerogel subtire care poate fi folosit ca sensor visual rapid pentru evidentierea mercurului in apa potabila.

Deoarece hidrogelul pe baza de chitosan si citral nu a furnizat rezultate relevante proiectului, a fost sintetizata o serie de hidrogeluri pe baza de chitosan si naftilimida. Din pacate nici aceste hidrogeluri nu au furnizat date relevante pentru proiect. In schimb, o parte dintre ele au aratat sensibilitate in prezenta unor nitroderivati prezenti in bombele artisanale. Datorita importantei in contextual social actual a acestui aspect, hidrogelurile au fost investigate in acest sens. Deoarece obiectivul principal a proiectului a fost evidentierea unor materiale poroase pentru aplicarea in senzori de mercur, au fost preparate o serei de materaile pe baza de silice nanoporoasa si un cromofor organic, care au dovedit capacitate de senzori de mercur.

### **Concluzii:**

*Toate activitatile propuse in cadrul proiectului au fost indeplinite, obiectivele proiectului fiind atinse in totalitate.*

*Un hidrogel propus in proiect a prezentat selectivitate si sensibilitate fata de mercur, si poate fi prelucrat sub forma de film la un cost mic, fapt ce ii confera potential ridicat de aplicare ca sensor rapid pentru evidentierea prezentei mercurului in apele potabile. Un alt hidrogel a dovedit capacitate de sensor de trinitrofenol iar un material obtinut prin adsorbtia unui cromofor in microsferes de silice a aratat selectivitate si sensibilitate fata de mercur.*

Proiectul si-a propus ca indicatori publicarea a cel putin doua lucrari stiintifice in co-autorat, cu impact crescut atat in comunitatea europeana, cat si cea asiatica. Asa cum se poate observa din lista de lucrari, acest obiectiv a fost deposit, echipa romano-chineza a publicat 3 lucrari in co-autorat in timp ce o a 4-a lucrare este in process de evaluare. Factorul de impact a cumulate al jurnalelor in care au fost publicate lucrarile este mai mare de 10, se poate deci aprecia un impact excelent asupra comunitatii stiintifice.

Deasemeni proiectul si-a propus diseminarea rezultatelor in cadrul unor manifestari stiintifice interantionale relevante. Asa cum se poate observa din lista de indicatori, rezultaele proiectului au fost disseminate in cadrul congresului international IUPAC: IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS) 2018, unul din cele mai bine cotate congrese internationale.

### **Lucrari**

1. Wei Sun, Rong Chen, Xinjian Cheng, Luminita Marin, Bodipy-based chemosensors for highly sensitive and selective detection of Hg<sup>2+</sup> ions, New Journal of Chemistry, 2018,42, 19224-19231

2. Daniela Ailincăi, Daniela Pamfil, Luminita Marin, Multiple bio-responsive polymer dispersed liquid crystal composites for sensing applications, *Journal of Molecular Liquids* 272 (2018) 572–582
3. Fluorescent porous silica microspheres for highly and selectively detecting Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions and imaging in living cells; W. Sun, Q. Sun, Q. Zhao, L. Marin, X. Cheng; *ACS Omega*, 4, 18381-18391 (2019).
4. Fluorescent chitosan hydrogel for highly and selectively sensing of p-nitrophenol and 2, 4, 6-trinitrophenol; S. Xiong, L. Marin, L. Duan, X. Cheng; *Carbohydrate Polymers* 225, 115253 (2019).
5. Phenothiazine-chitosan based xerogels: a promising platform for mercury removal and fast naked eye detection; Bejan Andrei, Florica Doroftei, Cheng Xinjian, Marin Luminita, *Journal of Hazardous Materials*, under review

### ***Prezentari***

1. Luminita Marin, Chitosan Hydrogelation with Monoaldehydes – A Synthetic Approach Towards Multifunctional Biomaterials, 14th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XIV), Guangzhou, China, 2018
2. Daniela Ailincăi, Andrei Bejan, Luminita Marin, Chitosan Imination Towards Highly Luminescent Materials, 14th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XIV), Guangzhou, China, 2018

### ***Vizite de lucru efectuate pe durata proiectului bilateral:***

In perioada derularii proiectului, doi membri ai echipei romane (Dr. Luminita Marin si Dr. Daniela Ailincăi) s-au deplasat la Institutul Tehnologic Wuhan unde impreuna cu echipa Profesorului Cheng am proiectat noi structuri cromofore, si am lucrat cu echipa chineza la caile de legare a acestora pe lanturile de chitosan pentru a obtine eco-materiale luminescente ca straturi active pentru senzori de metale grele.

### ***Posibilitati de valorificare economica a rezultatelor obtinute:***

Hidrogelurile pe baza de chitosan si fenotiazina au dovedit o sensibilitate de detectie a mercurului sub limita prevazuta legal. Ele pot fi prelucrate sub forma de filme subtiri, la un cost rapid, si pot fi folosite la detectia rapida a mercurului din apa potabila. Intentionam pe viitor sa aplicam pentru un proiect experimentl demonstrativ pentru a obtine fonduri care sa permita avansarea acestui demers stiintific catre un nivel de maturitate stiintifica TRL4, pentru a putea valorifica economic rezultatele obtinute.