



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI DIN CLUJ-NAPOCA
INSTITUTUL DE STUDII DOCTORALE, CLUJ-NAPOCA
ŞCOALA DOCTORALĂ ŞTIINŢA MEDIULUI

**NOI MATERIALE PE BAZĂ DE COMPOZITE MAGNETICE
POLIMERICE CU APLICAȚII ÎN PROTECȚIA MEDIULUI**

**TEZĂ DE DOCTORAT
REZUMAT**

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC

Conf. univ. dr. habil. Delia – Maria GLIGOR

DOCTORAND

George – Marian ISPAS

Cluj – Napoca

2022

CUPRINS

Introducere	4
Obiectivele tezei.....	5
CAP. I. DETECȚIA, MONITORIZAREA ȘI DEPOLUAREA UNOR SUBSTANȚE CU EFECT TOXIC DIN MEDIU	7
I.1. Poluarea mediului cu substanțe toxice	7
I.2. Poluarea mediului cu nitriți.....	7
I.3. Metode specifice de determinare a nitriților din mediu	8
CAP. II. MATERIALE DE ELECTROD CU APLICAȚII ÎN DEZVOLTAREA DE SENZORI AMPEROMETRICI PENTRU DETECȚIA NITRIȚILOR.....	9
II.1. Clasificarea materialelor de electrod cu aplicații în electrochimie.....	9
II.2. Materiale de electrod modificate cu aplicabilitate în construcția de senzori amperometrici	10
II.3. Noi materiale de electrod modificate cu nanoparticule magnetice pentru dezvoltarea de senzori amperometrici pentru detecția nitriților	11
II.4. Noi materiale de electrod modificate cu polimeri sau compozite polimerice pentru dezvoltarea de senzori amperometrici.....	11
CAP. III. MATERIALE DE ELECTROD COMPOZITE PE BAZĂ DE NANOPARTICULE MAGNETICE ACOPERITE CU STRAT DE POLIMER ANORGANIC DE TIP DIOXID DE SILICIU (SiO ₂)	13
III.1. Sinteza nanocompozitelor magnetice (MNPs-SiO ₂).....	13
III.2. Caracterizarea fizico-chimică și electrochimică a nanocompozitelor magnetice acoperite cu strat de SiO ₂ (MNPs-SiO ₂).....	13
III.3. Concluzii	18
CAP. IV. MATERIALE DE ELECTROD COMPOZITE HIBRIDE DE TIP POLIMER MAGNETIC, UTILIZATE ÎN OBTINEREA UNUI SENZOR AMPEROMETRIC PENTRU DETECȚIA NITRIȚILOR.....	19
IV.1 Sinteza compozitelor hibride magnetice polimerice (NPs-SiO ₂ -Poly).....	19
IV.2. Caracterizarea fizico-chimică și electrochimică a hibridelor magnetice polimerice (NPs-SiO ₂ -Poly)	20
IV.3. Concluzii	24
CAP. V. SISTEME RECICLABILE PENTRU ADSORBȚIA NITRAȚILOR PE BAZĂ DE HIDROGEL MAGNETIC DE TIP ACID POLIACRILIC RETICULAT	25

V.1. Sinteza nanocompozitelor magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic (MNP-pAAc)	25
V.2. Caracterizarea fizico-chimică a nanocompozitelor magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic (MNP-pAAc).....	25
V.3. Studiul de adsorbție / desorbție a nitratului utilizând nanocompozitele magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic (MNP-pAAc)	26
V.4. Concluzii	28
VI. MONITORIZAREA CONȚINUTULUI DE IONI PRINCIPALI ȘI METALE GRELE ÎN APA DE IRIGAT, SOLUL AGRICOL ȘI LEGUMELE CULTIVATE ÎN SERELE INVESTIGATE	29
VI.1. Descrierea zonei de studiu	29
VI.2. Metode utilizate în prelevarea, prelucrarea și analiza probelor de sol, apă de irigat și legume	30
VI.3. Rezultate și discuții	31
VI.4. Concluzii	36
CONCLUZII GENERALE.....	37
Bibliografie selectivă	38

Cuvinte cheie: nitriți, nitrați, senzori amperometrici, materiale de electrod, nanoparticule magnetice, compozite magnetice polimerice, sistem adsorbant reciclabil, anioni, cationi, metale grele.

Introducere

Poluarea mediului înconjurător este o problemă constantă care duce la apariția multor boli ce afectează sănătatea umană și moartea prematură conducând astfel către o dezvoltare durabilă slabă, afectând societatea și economia. Prezența elementelor toxice în mediu (poluanți organici și anorganici), provenite în urma antropizării sau din cauze naturale, reprezintă o problemă serioasă de mediu, care a generat un interes considerabil în domeniul științific și cel public (Buseti et al., 2005; Landrigan et al., 2019).

Efectele poluării mediului înconjurător (sol, apă și aer) prin utilizarea produselor chimice/fertilizatorilor se datorează industrializării / agriculturii intensive și creșterea nivelului de trai la nivel mondial, devenind astfel o provocare pentru sănătatea umană. (Xu et al., 2018). Utilizarea resurselor naturale într-un mod intensiv și neadecvat conduce către o poluare a solului, apelor și aerului, astfel că natura nu mai reușește să țină pasul entru a se regenra (Muralikrishna et al., 2017).

Metodele convenționale de detecție, respectiv depoluare, prezintă anumite limitări privind eficiența, selectivitatea, sensibilitatea de detecție sau depoluare, prezentând caracteristici nerentabile din punct de vedere financiar sau ecologic.

Nanotehnologia, în special utilizarea nanoparticulelor magnetice cu oxid de fier, cu un raport mare între suprafață-volum și proprietatea magnetică, poate fi unul dintre instrumentele potențiale de manipulare a nanomaterialelor în tratarea apelor uzate.

De aici necesitatea dezvoltării de noi materiale compozite pentru detecția unor poluanți din mediu și realizarea de sisteme de adsorbție și separare magnetică a acestora din ape contaminate. Astfel a luat naștere ideea tezei de doctorat intitulată „**NOI MATERIALE PE BAZĂ DE COMPOZITE MAGNETICE POLIMERICE CU APLICAȚII ÎN PROTECȚIA MEDIULUI**”.

Obiectivele tezei

Teza de doctorat intitulată „**NOI MATERIALE PE BAZĂ DE COMPOZITE MAGNETICE POLIMERICE CU APLICAȚII ÎN PROTECȚIA MEDIULUI**” prezintă trei mari obiective:

- (i) Dezvoltarea unui nou material de electrod compozit hibrid, de tip polimer magnetic, utilizat în obținerea unui senzor amperometric pentru detecția nitriților;
- (ii) Dezvoltarea unor sisteme reciclabile pentru depoluarea apelor uzate de nitrați, folosind o tehnică inovativă de separare magnetică;
- (iii) Monitorizarea conținutului de ioni principali și metale grele din apa de irigat, sol și legume dintr-o zonă agricolă din Județul Botoșani;

Teza este compusă din șase capitole, primele două capitole reprezentând studiu de literatură și realizează introducerea în domeniul depoluării mediului, a importanței monitorizării factorilor de mediu, subliniind metodele standard utilizate în acest sens. Tot în partea teoretică este prezentată un amplu “state of the art” în ceea ce privește senzorii electrochimici și tipurile de materiale de electrod modificate dezvoltate, precum și utilizarea acestora în detecția diversilor compuși sau elemente cu caracter poluant, subliniindu-se poluarea mediului cu nitriți.

Următoarele patru capitole ale tezei reprezentate de *partea experimentală* conțin *contribuțiile personale* fiind prezentate după cum urmează: **”Materiale de electrod compozite pe bază de nanoparticule magnetice acoperite cu strat de polimer anorganic de tip dioxid de siliciu (SiO_2)”** în care s-a obținut un nou material nanocompozit magnetic cu aplicabilitate în dezvoltarea de materiale de electrod modificate. Materialele nanocompozite magnetice sunt reprezentate de o asociere de nanoparticule de magnetită cu foarte bune proprietăți magnetice, încorporate într-o matrice de polimer anorganic de dioxid de siliciu, cu excelente capacități de adsorbție la modul general și în mod particular a colorantului Albastru de Toluidin, utilizat ca și moleculă organică cu rol de mediator în detecția nitriților.

De asemenea, a fost descrisă dezvoltarea unui nou material nanocompozit hibrid **”Materiale de electrod compozite hibride de tip polimer magnetic, utilizate în obținerea unui senzor amperometric pentru detecția nitriților”**, reprezentat de combinarea unei componente anorganice magnetice de tipul MNPs- SiO_2 și o componentă organică non magnetică, reprezentată de materiale polimerice cu diferite funcțiuni. Toți polimerii aleși au o afinitate în

cea ce privește adsorbția coloranților, deci implicit pentru colorantul Albastru de Toluidin, moleculă organică cu rol de mediator în detecția nitriților.

Ulterior s-a discutat despre ***”Sisteme reciclabile pentru adsorbția nitraților pe bază de hidrogel magnetic de tip acid poliacrilic reticulat”***, fiind astfel prezentată utilizarea unor nanocompozite magnetice hibride pe bază de acid poliacrilic reticulat ca și sisteme magnetice reciclabile utilizate în adsorbția poluanților, în special a nitraților, folosind o tehnică inovativă de separare magnetică a materialului încărcat cu nitrați din apele uzate.

În final este prezentată ***”Monitorizarea conținutului de ioni principali și metale grele în apa de irigat, solul agricol și legumele cultivate în serele investigate”*** ce ilustrează un amplu studiu de monitorizare a solului și legumelor din punct de vedere al conținutului de ioni (anioni, cationi și metale grele), respectiv nutrienți, dintr-o zonă agricolă din Județul Botoșani.

CAP. I. DETECȚIA, MONITORIZAREA ȘI DEPOLUAREA UNOR SUBSTANȚE CU EFECT TOXIC DIN MEDIU

I.1. Poluarea mediului cu substanțe toxice

Poluarea mediului poate fi definită ca o degradare atât din punct de vedere fizic, chimic cât și biologic a factorilor de mediu, astfel că modificările aduse mediului care se încadrează în termenul de poluare afectează într-un mod direct sau indirect sănătatea umană (Moschella et al., 2005).

Termenul de poluant poate fi definit ca orice substanță din categoria largă a compușilor xenobiotici, care sunt eliberați în mediu prin acțiunile antropice și apar în concentrații mai mari decât „nivelurile naturale” (Richards & Shieh, 1986). Dezvoltarea urbană într-un mod alert, precum și industrializarea, au condus la eliberarea în cantități uriașe de compuși xenobiotici în mediu (Tabrez & Ahmad, 2011).

Poluanții care se regăsesc în mediu se împart în poluanții organici și anorganici. O parte din poluanții organici este reprezentată de contaminanții biodegradabili, în timp ce în clasa poluanților anorganici intră contaminanți precum metalele grele toxice (arsen, plumb, crom etc.), dar și o serie de alți poluanți atmosferici din emisiile de gaze toxice.

În ultimii ani, pe lângă contaminarea cu metale grele și cu alte substanțe, poluarea cu nitrați și nitriți a devenit una dintre principalele probleme în gestionarea apelor subterane. Nitrații și nitriții sunt compuși rezultați în urma oxidării azotului. Pot fi prezenți atât în forme sintetice, cât și ca produși naturali având efecte negative foarte severe atât asupra organismelor vii, cât și asupra mediului (Menció et al., 2016). Nitrații și nitriții se găsesc în mod obișnuit în îngrășăminte, gunoi de grajd, unele soluri, conservarea cărnii și pot fi eliberați și prin anumite procese industriale.

I.2. Poluarea mediului cu nitriți

Solul este unul dintre cei mai importanți factori ecologici, iar populația depinde de acest factor pentru produsele alimentare (Mamidwar & Bhandarkar 2015). Este cunoscut faptul că nutriția plantelor reprezintă unul dintre factorii cei mai importanți pentru controlul productivității produselor agricole, prin urmare, fertilizarea solului, combaterea dăunătorilor, irigarea și activitățile agricole cresc eficiența solului.

În zilele noastre solul a devenit destul de sărac în nutrimente, slab calitativ sau ineficient, acest efect fiind datorat utilizării necontrolate a îngrășămintelor chimice care au un efect negativ asupra terenurilor și a sănătății mediului (Mamidwar & Bhandarkar 2015).

La fel ca și în cazul solului, contaminarea apei este o consecință a activităților agricole și industriale. Poluarea apei cu nitriți poate duce către un dezechilibru asupra ciclului biogeochimic, prin interferența cu procesele de denitrificare/nitrificare. Consecințele asupra stării ecologice, datorită nivelului ridicat de nitriți, sunt date de către contaminarea apelor subterane prin percolarea acestor ioni foarte solubili prin acviferele naturale (Almeida et al., 2010).

I.3. Metode specifice de determinare a nitriților din mediu

Luând în considerare efectele negative care pot să apară datorită ingestiei unei cantități de nitriți mai mare decât doza zilnică recomandată, este indispensabilă monitorizarea nitriților, datorită efectului toxic ridicat asupra organismului uman. De cele mai multe ori, monitorizarea nitriților reprezintă o provocare substanțială datorită prezenței în mediu și a altor contaminanți similari, cum fi nitrații, amoniu, fosfații, sulfații, care funcționează ca interferenți în detecția nitriților.

În literatura de specialitate sunt raportate numeroase metode pentru detecția și determinarea cantitativă a nitriților și/sau nitraților, precum spectrofotometria (Tsikas, 2007) (metoda Griess), chemiluminescența (Nagababu & Rifkind, 2007), electrochimia (Cao et al., 2019) sau cromatografia (Zhao et al., 2015), fiecare metodă având avantaje și dezavantaje în utilizare.

Datorită metodelor laborioase și costisitoare utilizate în detecția nitriților, există un interes deosebit pentru construcția de senzori simpli pentru detecția acestora, deoarece nitriții prezintă un rol important în multe domenii (Yang, 2014).

Senzorii electrochimici sunt astfel de mare interes, transformând semnalul electric într-un semnal chimic (Naveen et al., 2017).

În funcție de metoda de măsurare, senzorii electrochimici pot fi divizați în trei mari categorii după cum urmează: conductometrici, potențiometrici și amperometrici. (Vetelino & Reghu 2011).

CAP. II. MATERIALE DE ELECTROD CU APLICAȚII ÎN DEZVOLTAREA DE SENZORI AMPEROMETRICI PENTRU DETECȚIA NITRIȚILOR

II.1. Clasificarea materialelor de electrod cu aplicații în electrochimie

Din punct de vedere istoric, utilizarea senzorilor electrochimici a avut începuturile în anii 1950, prin monitorizarea oxigenului emis din zonele industriale.

Au fost dezvoltate și aplicate diverse tipuri de senzori în ultimii ani pentru detecția contaminanților, senzorii electrochimici atrăgând o atenție deosebită, datorită sistemului facil de detecție și costurilor de procesare relativ scăzute.

Cerințele specifice cele mai importante ale materialelor de electrod sunt cele catalitice, conductivitatea, rezistența la coroziune, duritatea, sarcina curentă, respectiv forma și dimensiunea. Multe dintre cerințele de bază ale materialelor de electrod sunt influențate direct de caracteristicile inerente ale materialului. Astfel, la suprafața unui substrat conductiv este plasat un strat senzorial pentru detecția analiților țintă (Kumaravel et al., 2015).

Materialele folosite în obținerea senzorilor electrochimici sunt împărțite în două categorii, respectiv materiale convenționale și neconvenționale. Din clasa materialelor convenționale utilizate pentru obținerea electrozilor se regăsesc metale, precum Au, Ni, Hg Pd, și Pt, sau As (Terzi et al., 2019), nanotuburi de carbon (Lawal, 2016), grafit și oxizi metalici, nanomateriale de carbon, grafene (Bollella et al. 2017).

Studiile prezente în literatura de specialitate efectuate pe electrozii nemodificați prezintă diverse limitări în detecție. Limitările se rezumă la contaminarea suprafeței electrodului din cauza procesului de adsorbție/precipitare nedorită și comportamentului redox nespecific, acești electrozi servesc la transfer de electroni eterogen (Adarakatti & Kempahanumakkagari, 2018).

Aceste limitări au făcut astfel necesară dezvoltarea senzorilor pe bază de noi materiale de electrod, a căror proprietăți intrinseci să depășească limitările materialelor convenționale.

II.2. Materiale de electrod modificate cu aplicabilitate în construcția de senzori amperometrici

Noua generație de senzori electrochimici sunt astfel dezvoltată încât să asigure proprietăți electrochimice îmbunătățite față de senzorii de generație anterioară. Îmbunătățirile aduse se referă la proprietăți legate de stabilitate mecanică, chimică și electrochimică, posibilitatea de a îngloba o concentrație relativ mare de electrocatalizator activ, respectiv împiedicarea difuzării acestuia în mediu și nu în ultimul rând, timp de răspuns mult mai mici.

Proprietățile electrochimice pot fi astfel îmbunătățite prin selectarea unor materiale de electrod avansate, cu proprietăți deosebite, precum și prin găsirea de soluții constructive inovatoare care depășesc limitele electrozilor clasici (Tajik et al., 2021).

În cazul particular al utilizării metodei amperometrice, curentul este măsurat ca rezultat al unei reacții de transfer de electroni, în timp ce potențialul este controlat cu un potențiosat (Hryniewicz et al., 2021).

La modul concret, modificarea suprafeței electrozilor de lucru a adus o serie de avantaje, cum ar fi transferul caracteristicilor fizico-chimice ale agentului modifier în funcționarea electrozilor de lucru, activitate electrocatalitică semnificativ îmbunătățită și nu în ultimul rând o selectivitate ridicată față de analit (Tajik et al., 2021).

În studiile de specialitate sunt prezentați diverși senzori amperometrici care au la bază electrozi modificați cu noi materiale nanocomposite, compuse din nanoparticule de Mg_2Al-NO_3 (Hdiouech et al., 2019), nanoparticule de platină decorate cu nanocompozit cu oxid de grafen redus (Pt/rGO) (Dhara et al., 2018), carbon sticlos modificat cu nanocompozite funcționalizate de oxid de ceriu O_2-NH_2 (Guler et al., 2018), nanocompozite TiO_2 /oxid de grafen redus (Harraz et al., 2019), nanosfere de $ZnO@SiO_2$ (Khan et al. 2016), carbon sticlos modificat cu diverse straturi, pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli, funcționalizați cu chitosan și lichide ionice (Gr/MWCNTs/Ch-IL) (Jalalvand, 2018).

Astfel, în vederea obținerii de senzori amperometrici, o altă metodă de modificare a suprafeței electrozilor convenționali o reprezintă adsorbția de diverse materiale organice sau anorganice, cu rol de mediator în oxidarea analitului de interes pe suprafața electrozilor. Imobilizarea unui mediator potrivit la suprafața electrozilor permite migrarea electronilor între electrodul modificat și specia din soluție, iar procesul de oxidare are loc la un suprapotențial relativ mai scăzut (Ispas et al., 2021).

II.3. Noi materiale de electrod modificate cu nanoparticule magnetice pentru dezvoltarea de senzori amperometrici pentru detecția nitriților

Utilizarea unui material de electrod potrivit, modificat cu un catalizator adecvat, poate crește curentul catalitic în procesul de detecție a poluanților, în caz particular a nitriților și nitraților.

Magnetita (Fe_3O_4), este un material ușor de folosit ca element modificador, datorită proprietăților sale unice structurale, chimice și magnetice, a costului de producție redus prin metode de preparare accesibile și prietenoase cu mediul (Koterwa et al., 2021).

În literatura de specialitate sunt prezentate studii foarte recente, care raportează utilizarea nanoparticulele magnetice în prepararea unor materiale de electrod pentru construcția de senzori electrochimici. Au fost utilizate nanoparticulele magnetice de tip Fe_3O_4 în obținerea materialului de electrod modificat de tipul $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{MnO}_2$ pentru detecția plumbului din apă (Wang et al., 2020), pentru obținerea materialului de electrod modificat pe bază de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{C}_3\text{N}_4$ pentru construcția unui senzor utilizat în detecția ionilor de Cd^{2+} și Pb^{2+} (Pu et al., 2021).

Studii care să prezinte utilizarea nanoparticulelor magnetice de tip Fe_3O_4 în prepararea unor materiale de electrod modificate pentru construcția de senzori amperometrici utilizați în detecția nitriților sunt foarte puține.

Astfel, datorită numeroaselor beneficii referitoare la îmbunătățirea proprietăților electrochimice ale senzorilor amperometrici, utilizând nanoparticule magnetice, a apărut oportunitatea dezvoltării unor noi materiale de electrod utilizate în detecția nitriților.

Studiile recente realizate în cadrul tezei de doctorat au prezentat prepararea unor noi materiale compozite pe bază de nanoparticule magnetice de magnetită Fe_3O_4 , încorporate într-o matrice anorganică de dioxid de siliciu SiO_2 , material care a fost utilizat cu succes în construcția unui senzor amperometric pentru detecția nitriților din diverse probe de mediu (Ispas et al., 2018).

II.4. Noi materiale de electrod modificate cu polimeri sau compozite polimerice pentru dezvoltarea de senzori amperometrici

Macromoleculele polimerilor conductori dar și compozitele formate împreună cu alte elemente pot conduce electricitatea, aceasta fiind proprietatea fundamentală pentru aplicațiile electrochimice (Kondratiev et al., 2016).

Polimerii conductori au fost utilizați cu succes în dezvoltarea de noi senzori, cei mai utilizați fiind poliacetilenă, politiofen, polianilină și nu în ultimul rând, polipirol (Ran et al., 2017).

Atunci când se discută despre utilizarea polimerilor în aplicații electrochimice, matricea polimerică selectată trebuie să ofere câteva avantaje, precum modificarea facilă a suprafeței electrodului, o structură chimică care să permită atașarea unor molecule chimice și/sau biologice în structura electrodului, să detecteze selectiv anumiți analiți, să ofere rezistență mecanică și chimică electrodului astfel modificat, să permită difuzia facilă și omogenă a analitului spre electrod, dar în același timp să împiedice scurgerea unor posibili mediatori aflați pe suprafața electrodului în mediul de analiză (Alzari et al., 2009).

Luând în considerare caracteristicile necesare unui material polimeric în folosirea lui ca material de modificare a suprafeței, s-a concluzionat că, clasa polimerilor reticulați, care formează structuri de hidrogel, prezintă avantaje majore pentru îndeplinirea acestor cerințe, hidrogelurile fiind rețele de polimeri hidrofilii reticulați tridimensional (Groll et al., 2004).

Materialele polimerice de tipul hidrogelurilor cele mai utilizate în aplicații de detecție sunt poli(N izopropilacrilamidă), poli(acrilamidă), poli(alcool vinilic), poli(vinil imidazol), poli(vinil pirolidonă) sau poli(etilen glicol) (Onay et al., 2018).

În mod specific detecției nitriților din probe de mediu, există doar câteva referințe în literatura de specialitate despre astfel de sisteme. Cîmpean et al., (2017) prezintă construcția unui material de electrod pe bază de hidrogel reticulat, de tipul poli (2-hidroxietyl metacrilat), modificat cu un mediator, Albastru de Toluidin, pentru detecția nitriților din apă. De asemenea, într-o lucrare personală, este prezentată prepararea unui nou material de electrod modificat, bazat pe o combinație de nanoparticule magnetice acoperite cu un strat de dioxid de siliciu și încapsulate în matrice de polimer reticulat de tip hidrogel de tip acid poliacrilic (Ispas et al., 2021).

CONTRIBUȚII PERSONALE

CAP. III. MATERIALE DE ELECTROD COMPOZITE PE BAZĂ DE NANOPARTICULE MAGNETICE ACOPERITE CU STRAT DE POLIMER ANORGANIC DE TIP DIOXID DE SILICIU (SiO₂)

În cadrul acestui capitol este descrisă prepararea unui material nanocompozit magnetic cu aplicabilitate în dezvoltarea de noi materiale de electrod modificate. Materialul nanocompozit magnetic MNPs-SiO₂ reprezintă o asociere între nanoparticulele de oxid de fier Fe₃O₄ cu comportament superparamagnetic și proprietăți magnetice foarte bune, încorporate într-o matrice de dioxid de siliciu (SiO₂), cu o excelentă capacitate de adsorbție la modul general și în mod particular a colorantului Albastru de Toluidin, moleculă organică cu rol de mediator în detecția nitriților.

III.1. Sinteza nanocompozitelor magnetice (MNPs-SiO₂)

Nanocompozitele magnetice (MNPs-SiO₂) pe bază de nanoparticule magnetice (Fe₃O₄) acoperite cu strat de polimer anorganic de tip dioxid de siliciu (SiO₂) au fost obținute din două etape de reacție (Ispas et al., 2018) și anume, sinteza nanoparticulelor magnetice (MNPs) de oxid de fier, magnetită (Fe₃O₄), prin metoda coprecipitării (Ispas et al., 2020), urmată de încapsularea nanoparticulelor magnetice într-o matrice de SiO₂ utilizând metoda Stoeber (Stober et al., 1968).

III.2. Caracterizarea fizico-chimică și electrochimică a nanocompozitelor magnetice acoperite cu strat de SiO₂ (MNPs-SiO₂)

Studiul privind morfologia nanoparticulelor magnetice (MNPs) și a nanocompozitelor magnetice acoperite cu strat de SiO₂ a fost realizat prin măsurători de microscopie electronică prin transmisie (TEM) și/sau scanare (SEM) (**Figura 1**).

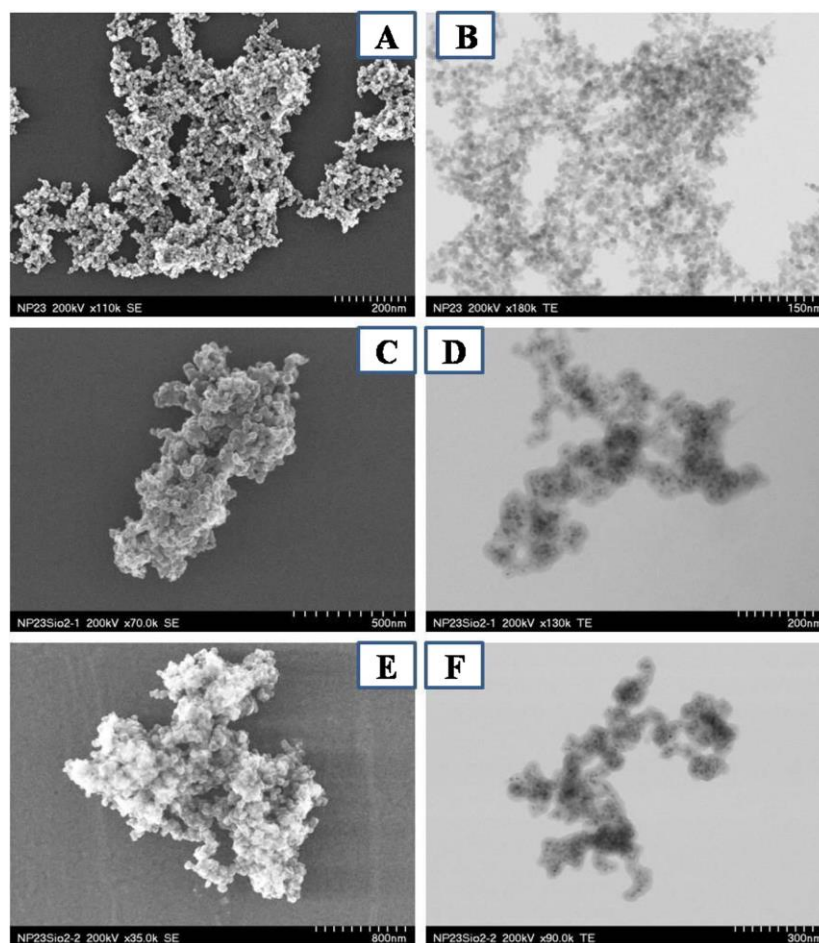


Figura 1. Imagini SEM și TEM ale nanoparticulelor magnetice (MNPs) și nanocompozitelor magnetice acoperite cu strat de SiO₂(MNPs): **A** (SEM); **B** (TEM) nanoparticule magnetice (MNPs); **C** (SEM); **D** (TEM) pentru nanocompozitele magnetice MNPs-SiO₂-1; **E** (SEM); **F** (TEM) pentru nanocompozitul magnetic MNPs-SiO₂-2.

În imaginea TEM din **Figura 1 (B)** sunt prezentate nanoparticulele magnetice neacoperite, observându-se o structură uniformă poliedrală a acestora, bine dispersate, cu un diametru mediu de 10 nm. În ceea ce privește compozitele magnetice, MNPs-SiO₂-1, **Figura 1 (D)** și MNPs-SiO₂-2, **Figura 1 (F)**, se poate observa cu ușurință matricea de SiO₂ ce încorporează nanoparticulele.

Materialele au fost ulterior caracterizate structural utilizând spectroscopia FTIR, iar din analiza spectrelor înregistrate s-au identificat următoarele benzi caracteristice: banda localizată la 3420 cm⁻¹, pentru matricea de SiO₂; pe lângă benzile caracteristice matricei de SiO₂ apare banda specifică magnetitei (Fe₃O₄) localizată în jurul valorii de 500 cm⁻¹, bandă care confirmă formarea

cu succes a nanocompozitelor magnetice MNPs-SiO₂, prin încapsularea nanoparticulelor de magnetită (MNPs) în matricea de SiO₂.

De asemenea, au fost puse în evidență proprietățile magnetice ale nanocompozitelor magnetice (MNPs-SiO₂) prin măsurători ale momentului magnetic (Ispas et al., 2018), obținându-se o valoare ridicată a magnetizării de saturație, M_s, (81.3 emu/g) a nanoparticulelor magnetice, urmată de o reducere a magnetizării odată cu creșterea componentei nonmagnetice, matricea de SiO₂ atingând valori de 43,6 emu/g în cazul probei MNPs-SiO₂-1 și 33.5 emu/g în cazul probei MNPs-SiO₂-2.

S-a realizat un amplu studiu de adsorbție a colorantului Albastru de Toluidin utilizând nanocompozitele magnetice MNPs-SiO₂, în care inițial a fost investigat comportamentul eficienței de adsorbție a MNPs-SiO₂ (50 mg) cu concentrația inițială de Albastru de Toluidin (AT), concentrații cuprinse între 2 și 20 mg/ml. Eficiența de adsorbție este în conformitate cu modelul Langmuir, în care capacitatea de adsorbție a unui material este direct proporțională cu concentrația soluției inițiale la concentrații mici, intrând pe un platou la concentrații mai mari, când are loc saturarea suprafeței. Luând în considerare acest comportament, s-a estimat concentrația inițială optimă de AT de 15 mg/ml, unde eficiența de adsorbție este maximă, de aproximativ 86% valoare de saturație.

A fost studiată eficiența de adsorbție a colorantului AT cu creșterea dozei de MNPs-SiO₂ și s-a observat că eficiența de adsorbție scade odată cu creșterea dozei de material adsorbant, astfel procentul de adsorbție maxim a fost de aproximativ 87%. S-a observat un comportament antagonist modelului clasic de adsorbție, prin apariția unei descreșteri neliniare odată cu creșterea dozei de material adsorbant, acest fenomen fiind datorat posibilelor procese de agregare și sedimentare a MNPs-SiO₂ la doze mai mari.

Comportamentul eficienței de adsorbție a AT în funcție de pH-ul soluției inițiale a fost de asemenea studiat și s-a observat că maximul eficienței de adsorbție este de aproximativ 90% la un pH neutru, rezultat care este în corelație cu valoarea punctului de încărcare zero (*pzc*), unde s-a obținut stabilitatea maximă a MNPs-SiO₂, în jurul valorii de pH 7.

Nanocompozitele magnetice astfel obținute (**MNPs, MNPs-AT, MNPs-SiO₂-1, MNPs-SiO₂-2, MNPs-SiO₂-1-AT-1, MNPs-SiO₂-1-AT-2, MNPs-SiO₂-2-AT-1 și MNPs-SiO₂-2-AT-2**) au fost ulterior caracterizate din punct de vedere electrochimic în prezența și absența nitritului

(Figura 2), pentru evidențierea oxidării acestuia la suprafața electrozilor modificați, în soluție de tampon fosfat cu pH 7, la o viteză de baleaj de 10 mV s^{-1} (Ispas et al., 2018).

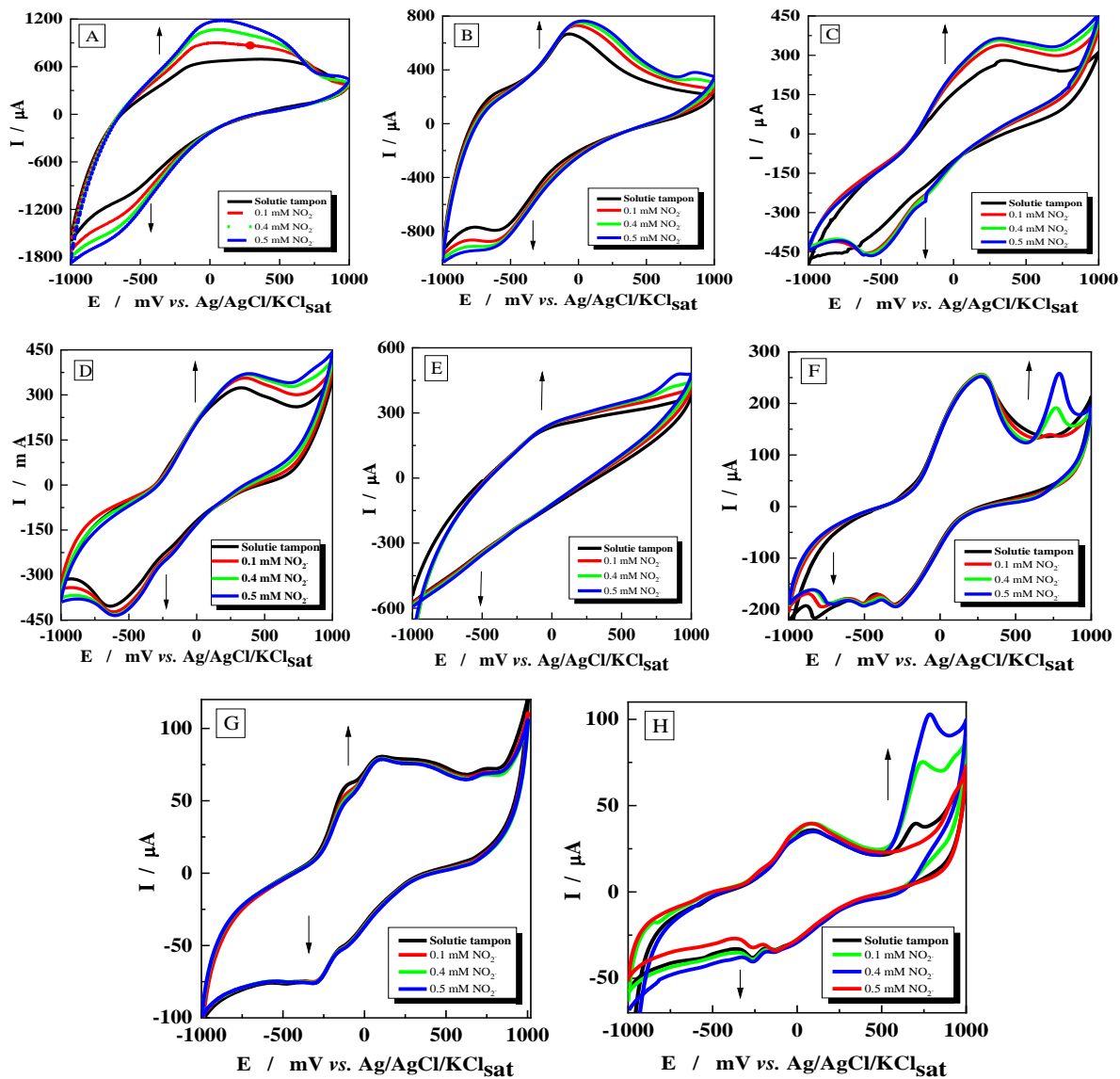


Figura 2. Studiul efectului electrocatalitic al materialelor de electrod preparate:

(A) MNPs; (B) MNPs- AT; (C) MNPs-SiO₂-1; (D) MNPs-SiO₂-2;

(E) MNPs-SiO₂- 1- AT - 1; (F) MNPs SiO₂- 1- AT -2;

(G) MNPs-SiO₂-2- AT -1; (H) MNPs-SiO₂-2- AT -2.

Condiții experimentale: electrolit suport, soluție tampon fosfat 0,1 M, pH 7;

viteză de baleaj de 10 mV s^{-1} .

Analizând comparativ efectul electrocatalitic (**Figura 2**), s-a observat că eficiența electrocatalitică cea mai bună a fost obținută pentru electrozii modificați cu nanocompozitele **MNPs-SiO₂-1-AT-2 (Figura 2F)** și **MNPs-SiO₂-2-AT-2 (Figura 2H)**.

Ulterior studiului efectului electrocatalitic, au fost ridicate curbele de calibrare (**Figura 3**) (Ispas et al., 2018) pentru NO₂⁻ determinându-se astfel principalii parametrii analitici după cum urmează: *sensibilitatea* a fost determinată ca fiind 31,2 mA / M (R / N = 0,995 / 9) pentru MNPs-SiO₂-1- AT - 2 și 37,5 mA / M (R / N = 0,998 / 12) pentru MNPs-SiO₂-2- AT -2; *domeniul de liniaritate* stabilit este 0,008-0,8 mM pentru MNPs-SiO₂-1- AT -2 și 0,02-1,6 mM pentru MNPs-SiO₂-2- AT -2, iar *limita de detecție* (calculată ca raport dintre semnal și zgomot, având valoarea de 3) a fost 1 μM pentru ambii electrozi modificați MNPs-SiO₂-1-AT-2 și MNPs -SiO₂-2-AT-2. Valoarea limitei de detecție este relativ bună, comparativ cu alte valori din literatură (Arvand & Hassannezhad 2014).

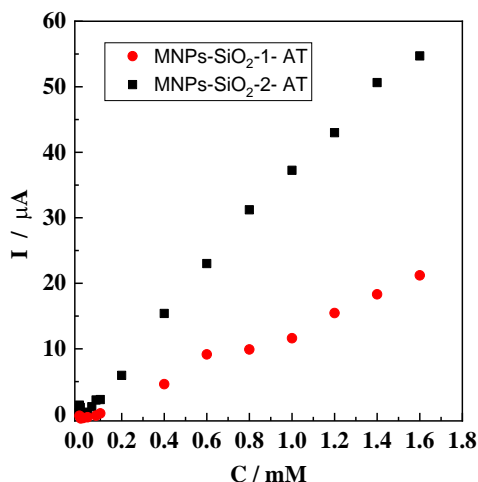


Figura 3. Curbele de calibrare pentru nitrit, măsurate cu ajutorul electrozilor MNPs-SiO₂-1-AT-2 și MNPs-SiO₂-2-AT-2. (Ispas et al., 2018)

Condiții experimentale: potențial aplicat, +800 mV vs. Ag / AgCl / KCl_{sat};
electrolit suport, soluție tampon fosfat 0.1 M, pH 7.

Ulterior, cei doi electrozi modificați obținuți (MNPs-SiO₂-1- AT -2 și MNPs-SiO₂-2- AT -2), au fost aplicați în detecția nitriților în probe de apă subterană, utilizând metoda adaosului standard.

III.3. Concluzii

- A fost descrisă prepararea unui nanocompozit magnetic cu aplicabilitate în dezvoltarea de noi materiale de electrod modificate. Materialul nanocompozit magnetic (MNPs-SiO₂) reprezintă o asociere între nanoparticulele de oxid de fier (Fe₃O₄) cu comportament superparamagnetic și proprietăți magnetice foarte bune, încorporate într-o matrice de dioxid de siliciu (SiO₂), cu o excelentă capacitate de adsorbție la modul general și în mod particular a colorantului Albastru de Toluidin, moleculă organică cu rol de mediator în detecția nitriților.
- Corelând datele studiului de adsorbție și anume eficiența de adsorbție a MNPs-SiO₂ cu concentrația inițială de AT, a eficienței de adsorbție a AT cu creșterea dozei de MNPs-SiO₂ și efectul pH-ului asupra eficienței de adsorbție a colorantului AT utilizând MNPs-SiO₂, au fost stabilite condițiile optime de adsorbție a colorantului AT utilizând nanocompozitele magnetice MNPs-SiO₂.
- A fost realizată caracterizarea electrochimică a noilor materiale de electrod pe bază de nanocompozite magnetice (MNPs-SiO₂), utilizând voltametria ciclică ca tehnică de investigație electrochimică.
- Cei doi electrozi modificați obținuți (MNPs-SiO₂-1-AT-2 și MNPs-SiO₂-2-AT-2) au fost testați în experimente de detecție a nitriților din probe de apă subterană, utilizând metoda adaosului standard. S-a dovedit astfel posibilitatea de a utiliza senzorii preparați pentru determinarea nitriților din probe de ape reale.
- A fost studiat, de asemenea, efectul mai multor specii chimice cu privire la posibile interferențe în determinarea amperometrică a nitriților. Rezultatele au arătat că următorii ioni SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ în concentrații de 100 de ori mai mari decât nitritul, nu au avut niciun efect vizibil asupra răspunsurilor actuale la o concentrație de 0,1 mM nitrit.

CAP. IV. MATERIALE DE ELECTROD COMPOZITE HIBRIDE DE TIP POLIMER MAGNETIC, UTILIZATE ÎN OBȚINEREA UNUI SENZOR AMPEROMETRIC PENTRU DETECȚIA NITRIȚILOR

În cadrul acestui capitol s-a prezentat dezvoltarea unui nou material hibrid, obținut prin asocierea dintre o componentă anorganică magnetică reprezentată de nanocompozitele magnetice de tipul MNPs-SiO₂ și o componentă organică respectiv non magnetică, reprezentată de materiale polimerice cu diferite funcțiuni: polimer de tip hidrogel (acid poli-acrilic-pAAc)), polimer de tip schimbător de cationi (sarea de sodiu a acidului poli-acrilamid-2-metilpropan sulfonic-pAMPS) și un polimer bioactiv natural (chitosan - CHIT).

IV.1 Sinteza compozitelor hibride magnetice polimerice (NPs-SiO₂-Poly)

În combinația de compozite hibride magnetice polimerice (NPs-SiO₂-Poly), nanoparticulele magnetice au atât rol de nanoadsorbant specific față de anumite specii moleculare, precum și material care conferă compozitelor proprietatea specială de a putea fi manipulate magnetic cu ajutorul unui câmp magnetic extern, proprietate deosebit de importantă implicată în procesele de separare magnetică. Stratul intermediar de dioxid de siliciu (SiO₂) conferă stabilitatea chimică și mecanică necesară, pe care un simplu strat polimeric nu îl poate asigura materialului final. Îmbrăcând fidel fiecare nanoparticulă magnetică în parte cu un strat subțire de SiO₂, nu numai că este împiedicată interacția magnetică dintre nanoparticule, dar sunt aduse îmbunătățiri semnificative privind agregarea și biocompatibilizarea suprafeței. Stratul polimeric exterior prezintă excelente proprietăți de adsorbție a unor molecule cu structură mare, cum este colorantul Albastru de Toluidin (AT), mediator utilizat în procesul de detecție a nitriților.

Primii doi pași de sinteză au fost descriși în capitolul anterior. Ulterior s-a realizat încapsularea nanocompozitelor magnetice (MNPs-SiO₂) în diversele matrici polimerice: (i) polimer de tip hidrogel pentru obținerea compozitelor hibride magnetice polimerice (NPs-SiO₂-pAAc), prin metoda polimerizării prin radicali liberi (Elliot et al., 2004), utilizând acidul acrilic (AAc) ca monomer de reacție, N, N'-metilen bisacrilamidă (BIS) ca agent de reticulare și persulfat de amoniu (APS) ca inițiator al reacției de polimerizare, (ii) polimer cu structură tipică de schimbător de cationi, cum este acidul poli (2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic) (pAMPS

prin metoda polimerizării prin radicali liberi, folosind sarea de sodiu a acidului 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) ca și monomer de reacție, N, N'-metilen bisacrilamidă (BIS) ca și agent de reticulare, tetrametiletildiamină (TEMED) ca și accelerator de reacție și soluție apoasă de persulfat de amoniu (APS) ca inițiator al reacției de polimerizare, (Ispas et al., 2021), sau (iii) polimer cu structură de polimer bioactiv, cum este chitosanul (CHIT) (López et al. 2013).

Compozitele hibride magnetice polimerice astfel preparate (NPs-SiO₂-Poly): SiO₂-pAAc, MNPs-SiO₂-pAMPS, MNPs-SiO₂-CHIT au fost supuse unui amplu studiu de adsorbție pentru imobilizarea în structurile acestora a colorantului AT, cu rol de mediator, în reacția electrochimică de detecție a nitritului (Ispas et al., 2021).

IV.2. Caracterizarea fizico-chimică și electrochimică a hibridelor magnetice polimerice (NPs-SiO₂-Poly)

Studiul privind morfologia compozitelor hibride magnetice polimerice (NPs-SiO₂-Poly) a fost realizată prin măsurători de microscopie electronică prin transmisie (TEM) și/sau scanare (SEM) (Ispas et al., 2021). În imaginea de microscopie TEM a nanoparticulelor magnetice neacoperite (MNPs) din **Figura 4a** se poate observa o structură uniformă a nanoparticulelor magnetice, bine dispersate, cu un diametru mediu de aproximativ 10 nm. În imaginea de microscopie TEM, **Figura 4b**, se observă învelișul de SiO₂ care acoperă suprafața nanoparticulelor magnetice.

De asemenea, din imaginile de microscopie TEM se poate observa morfologia compozitelor hibride magnetice acoperite cu polimeri, MNPs-SiO₂-pAAc (**Figura 4c**), MNPs-SiO₂-pAMPS (**Figura 4d**), MNPs-SiO₂-CHIT (**Figura 4e**). Structura acestor compozite hibride magnetice acoperite cu polimeri a fost confirmată prin măsurătorile FTIR (Ispas et al., 2021).

Nanocompozitele magnetice acoperite cu strat de SiO₂ (MNPs-SiO₂) și compozitele hibride magnetice acoperite cu polimeri (MNPs-SiO₂-pAAc, MNPs-SiO₂-pAMPS, MNPs-SiO₂-CHIT) astfel obținute au fost caracterizate apoi din punct de vedere magnetic (Ispas et al., 2021) și prezintă un comportament superparamagnetic la temperatura camerei, cu valori ale magnetizării de saturație ridicate, iar valoarea magnetizării de saturație a nanoparticulelor magnetice (MNPs) este de 71,2 emu/g, fiind considerată o valoare ridicată pentru nanoparticule magnetice de tip magnetită.

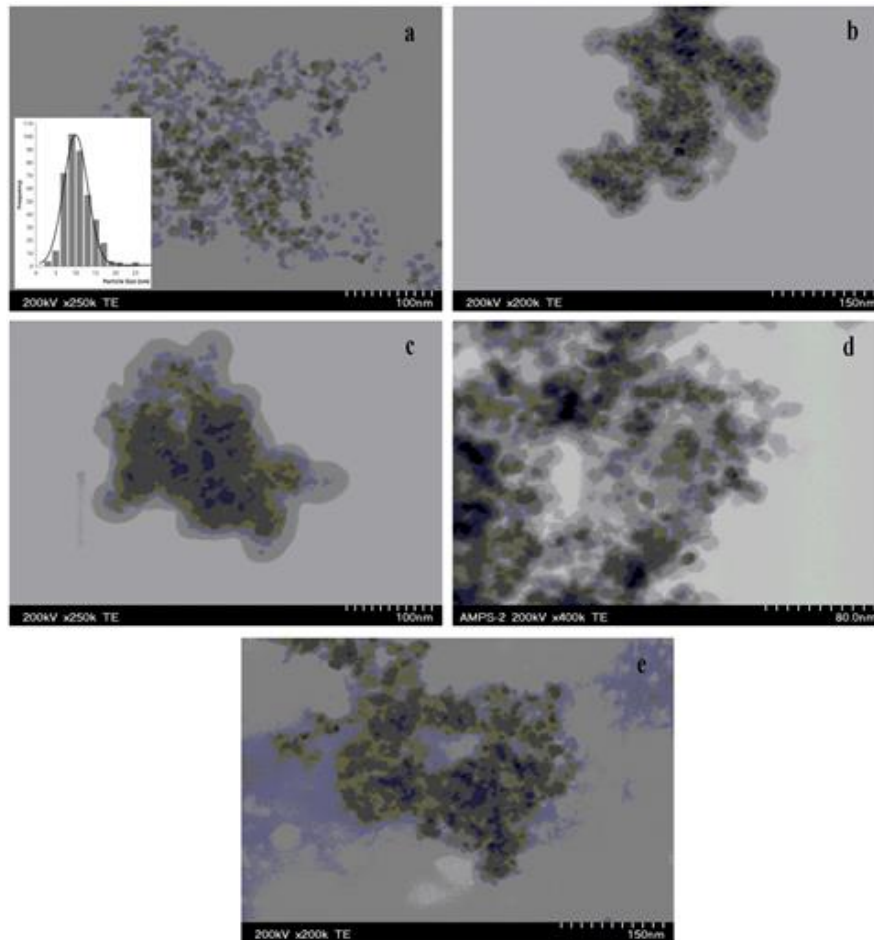


Figura 4. Imagini TEM ale (a) nanoparticulelor magnetice (MNPs); (b) nanocompozitelor magnetice acoperite cu strat de SiO₂ (MNPs-SiO₂); compozitelor hibride magnetice acoperite cu polimeri, (c) MNPs-SiO₂-pAAc; (d) MNPs-SiO₂-pAMPS; (e) MNPs-SiO₂-CHIT;

Caracterizarea din punct de vedere electrochimic (**Figura 5**) (Ispas et al., 2021) a materialelor de electrod obținute a fost efectuată utilizând voltmetria ciclică. A fost studiat comparativ răspunsul electrocatalitic al electrozilor modificați cu nanoparticule sau nanocompozite magnetice preparate în diferite condiții, la oxidarea nitriților.

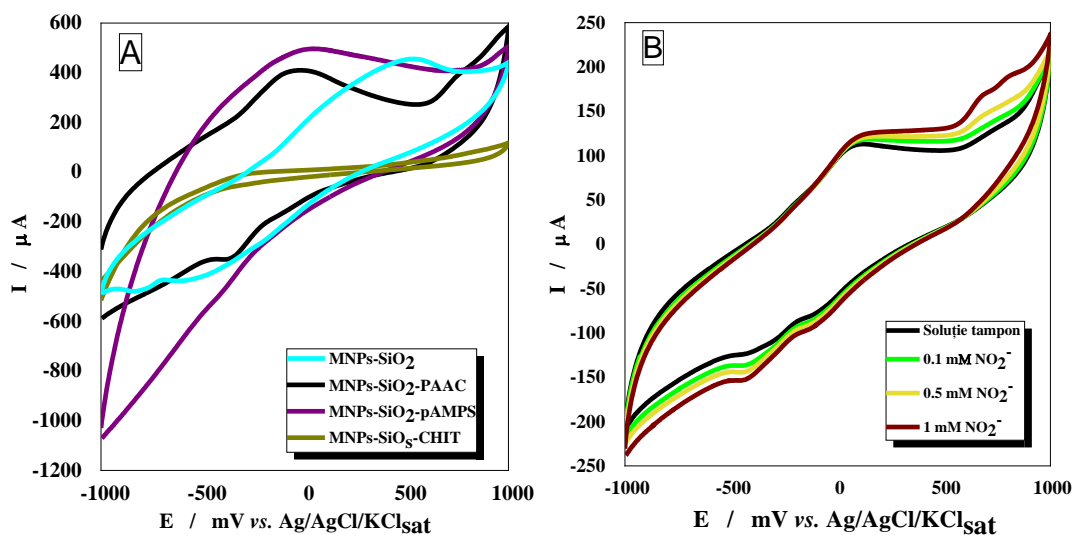


Figura 5. (A) Efectul electrochimic al electrozilor pastă de cărbune modificate cu: MNPs-SiO₂, MNPs-SiO₂-pAAc, MNPs-SiO₂-pAMPS, MNPs-SiO₂-CHIT și (B) efectul electrocatalitic al electrozilor din pastă de cărbune modificate cu MNPs-SiO₂-pAAc.

Condiții experimentale: electrolit suport, soluție tampon de fosfat, pH 7, viteză de baleiaj 50 mV s⁻¹ (A) și 10 mV s⁻¹ (B).

Din **Figura 5B** se poate observa o creștere în intensității picului de oxidare odată cu creșterea concentrației de nitrit din soluție, demonstrând că acest electrod modificat MNPs-SiO₂-pAAc prezintă efect electrocatalitic la oxidarea nitriților și poate fi utilizat cu succes în procese de detecție a nitriților.

Măsurătorile amperometrice pentru electrodul modificat cu MNPs-SiO₂-pAAc s-au realizat în regim staționar, la un potențial aplicat de + 100 mV vs. Ag / AgCl / KCl_{sat}, în soluție tampon fosfat de pH 7, sub agitare magnetică, curba de calibrare fiind prezentată în **Figura 6** (Ispas et al., 2021).

A fost calculată limita de detecție pentru electrodul modificat cu MNPs-SiO₂-pAAc și s-a obținut concentrația de 20 μM, fiind considerată o valoare bună, apropiată de valorile obținute în studiul anterior, de 1 μM (Ispas et al. 2018). Principalii parametrii analitici determinați sunt: *sensibilitatea* 10,79 mA/M (R / N = 0.999/5) și *domeniul liniar* de 0.08-1 mM. Parametrii analitici determinați prezintă valori mai mici decât cei obținuți în lucrarea anterioară (Ispas et. 2018), dar ținând cont de diferența mare existentă între valorile potențialului aplicat, aceste valori sunt explicabile și considerate normale.

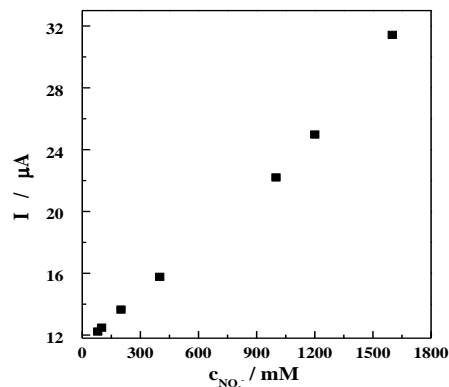


Figura 6. Curba de calibrare pentru nitrit obținută cu ajutorul electrodului modificat cu MNPs-SiO₂-pAAc.

Condiții experimentale: potențialul aplicat, +100 mV vs Ag / AgCl / KCl_{sat};

electrolit suport, soluție tampon de fosfat 0,1 M, pH 7 (Ispas et al., 2021)

În concluzie, cel mai important beneficiu al electrodului modificat cu MNPs-SiO₂-pAAc obținut este reducerea potențialului aplicat la valoarea de + 100 mV vs Ag / AgCl / KCl_{sat} și obținerea de valori bune pentru parametrii analitici pentru detecția nitriților.

În final, după obținerea și caracterizarea nanocompozitelor hibride, senzorii electrochimici astfel preparați, care utilizează noul material de electrod compus din nanocompozite polimerice magnetice, MNPs-SiO₂-pAAc, au fost folosiți în măsurători cantitative ale concentrațiilor de nitriți, în diferite tipuri de probe reale, cum ar fi solul, apa (de irigat) și legumele/frunzele unor legume (**Tabel 1**) (Ispas et al., 2021) provenite dintr-o zonă agricolă a României.

Tabel 1. Concentrația de nitrit determinată din probe reale (sol, apă, legume/frunze)

Tipul de probă	Caracteristici probă	Concentrația de NO ₂ ⁻
Sol	adâncime 0-20 (cm)	1.93
		1.37
		2.1
	adâncime 20-40 (cm)	1.83
		1.97
		1.73
Apă	proba 1	0,68
	proba 2	0,7
Pulpa fruct	Castraveți	0,48
	Roșii	0,32
	Ardei	0,29
	Vinete	0,32
Frunză plantă	Castraveți	0,303
	Roșii	0,212
	Ardei	0,07
	Vinete	0,216

IV.3. Concluzii

- Au fost preparate și studiate materiale nanostructurate pentru dezvoltarea de noi electrozi modificați pe bază de combinații speciale de nanocompozite hibride, cum ar fi nanoparticule magnetice de magnetită (Fe_3O_4), strat anorganic de silica (SiO_2) și diferite tipuri de polimeri organici: un polimer de tip hidrogel, acid poliacrilic (pAAc), un polimer de tip schimbător de cationi, sarea de sodiu a acidului 2-acrilamid-2-metilpropan sulfonic (pAMPS) și un polimer natural bioactiv, chitosan (CHIT).

- Cel mai bun răspuns electrochimic s-a obținut pentru electrodul modificat cu MNPs-SiO₂-pAAc, în comparație cu celelalte trei materiale testate.

- Măsurătorile electrochimice ulterioare au dovedit că electrodul modificat cu MNPs-SiO₂-pAAc prezintă efect electrocatalitic bun asupra oxidării nitriților și poate fi utilizat cu succes în detectarea acestora.

- Principali parametri analitici determinați sunt: sensibilitate, 10,79 mA / M (R / N = 0,999 / 5), domeniu liniar cuprins între 0,08 și 1 mM și limita de detecție de 20 μM.

- Senzorul electrochimic obținut prin utilizarea noului material de electrod alcătuit din nanocompozite magnetice polimerice, MNPs-SiO₂-pAAc, a fost utilizat în măsurători cantitative de nitriți în diverse tipuri de probe reale, cum ar fi sol, apă, pulpă și frunze de legume având ca proveniență o zonă agricolă din România.

CAP. V. SISTEME RECICLABILE PENTRU ADSORBȚIA NITRAȚILOR PE BAZĂ DE HIDROGEL MAGNETIC DE TIP ACID POLIACRILIC RETICULAT

Scopul acestui studiu a fost utilizarea nanocompozitelor magnetice hibride pe bază de acid poliacrilic reticulat ca și sisteme magnetice reciclabile de adsorbție a poluanților, în special nitrați, utilizând o tehnică inovativă de separare magnetică a nitratului din ape uzate. Obiectivul principal a fost testarea materialului obținut în cicluri succesive de adsorbție-desorbție a NO_3^- .

V.1. Sinteza nanocompozitelor magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic (MNP-pAAc)

Nanocompozitele magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic au fost preparate prin două etape de reacție reprezentate inițial de obținerea nanoparticulelor magnetice (MNPs) de oxid de fier, magnetită (Fe_3O_4), utilizând metoda coprecipitării și ulterior de încapsularea nanoparticulelor magnetice (MNPs) în matrice polimerică de acid poliacrilic reticulat (Ispas et al., 2018, Ispas et al., 2020).

V.2. Caracterizarea fizico-chimică a nanocompozitelor magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic (MNP-pAAc)

Nanocompozitele magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic au fost caracterizate morfologic utilizând microscopia de transmisie/scanare (STEM), imaginile privind morfologia acestora fiind reprezentate în **Figura 7a, b** (Ispas et al., 2020). După cum se observă în **Figura 7a**, nanoparticulele magnetice sunt acoperite de un strat subțire de înveliș polimeric de tip hidrogel reticulat de tip poliacrilic.

Pentru confirmarea structurii nanocompozitelor magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic (MNP-pAAc), materialele au fost caracterizate prin spectroscopie FTIR. Din asocierea benzilor specifice celor două componente și anume, componenta magnetică, și a unor benzi caracteristice acidului poliacrilic, s-a demonstrat formarea cu succes a nanocompozitelor magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic.

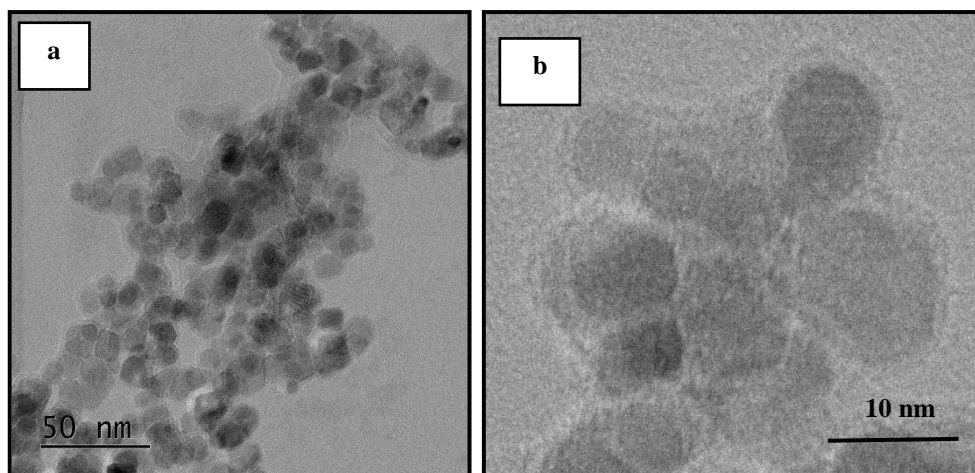


Figura 7. Imagini de microscopie TEM pentru nanocompozitele magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic (MNP-pAAc) (diverse mărimi)

Caracterizarea structurală efectuată prin Difrakție de Raze X a demonstrat că structura identificată este în perfectă concordanță cu structura cubică de spinel invers a magnetitei (Fe_3O_4 , JCPDS card nr. 85-1436) și de asemenea similară cu rezultatele raportate în literatura de specialitate (Gong et al., 2003; Liao et al., 2001).

Nanocompozitele magnetice polimerice au fost analizate din punct de vedere magnetic prezentând un comportament superparamagnetic la temperatura camerei, cu valori ale magnetizării de saturație ridicate. Nanoparticulele magnetice (MNPs) au prezentat o valoare a magnetizării de saturație de 70 emu/g, cu o ușoară scădere la 58 emu/g datorită acoperirii nanoparticulelor magnetice cu strat de acid poliacrilic. Scăderea magnetizării este considerată normală, luând în considerare faptul că învelișul de polimer este nonmagnetic și oferă informații semnificative privind prezența și grosimea acestui înveliș.

V.3. Studiul de adsorbție / desorbție a nitratului utilizând nanocompozitele magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic (MNP-pAAc)

Eficiența de adsorbție a NO_3^- utilizând nanocompozitele magnetice polimerice pe bază de acid poliacrilic reticulat (MNP-pAAc) a fost investigată în corelație cu diferiți parametrii, cum ar fi concentrația inițială de nitrat, cantitatea materialului adsorbant și pH-ul mediului de adsorbție, utilizând tehnica spectroscopiei UV-VIS și un protocol specific utilizat și în studii anterioare (Crăciunescu și colab., 2017; Ispas și colab., 2018).

În investigarea eficienței de adsorbție a nanocompozitelor cu concentrația inițială de NO_3^- au fost preparate soluții standard de NO_3^- de diferite concentrații, cuprinse între 1 și 20 mg/ml, la $\text{pH}=7$, cărora li s-a adăugat aceeași doză de material adsorbant (50 mg), iar probele astfel preparate au fost incubate timp de 30 min în baia de agitare termostatică, la temperatură constantă. S-a determinat astfel că concentrația inițială optimă de NO_3^- este de aproximativ 2 mg/ml, unde eficiența de adsorbție este aproape maximă, în jur de 90%.

Investigarea eficienței de adsorbție a NO_3^- cu creșterea dozei de MNP-pAAc a fost realizată prin adăugarea unor soluții standard de colorant de aceeași concentrație (10 mg/ml), la doze diferite de material adsorbant, cuprinse în intervalul 10-1000 mg, iar probele astfel preparate au fost incubate timp de 30 min în baia de agitare termostatică, la temperatură constantă. S-a constatat că doza optimă de compozit (MNPs-pAAc) este de 100 mg, unde eficiența de adsorbție (calculată ca procent masic de NO_3^- adsorbit de MNP-pAAc din soluția inițială) este aproape maximă, în jur de 90%.

Pentru studierea efectului pH -ului asupra eficienței de adsorbție a NO_3^- folosind materialul compozit de tip hidrogel magnetic MNP-pAAc au fost preparate soluții de NO_3^- de aceeași concentrație (10 mg/ml), cu valori de pH de la 2 la 10, cărora li s-a adăugat aceeași doză de hidrogel magnetic MNP-pAAc (100 mg), iar probele astfel preparate au fost incubate timp de 30 min în baia de agitare termostatică, la temperatură constantă. S-a observat că nu există aproape nici o diferență în eficiența de adsorbție a NO_3^- cu pH -ul, obținându-se o eficiență de adsorbție de aproximativ 90% pentru toate valorile de pH .

Compozitele de tip hidrogel magnetic MNP-pAAc au fost utilizate pentru a testa reciclabilitatea acestora la adsorbția NO_3^- în cinci cicluri succesive de adsorbție-desorbție, utilizând concentrația inițială de NO_3^- de 10 mg/ml și 100 mg de compozit de tip hidrogel magnetic MNP-pAAc. Se observă un randament maxim de adsorbție de 90% în primul ciclu, urmat de o ușoară scădere a eficienței de adsorbție în următoarele patru cicluri de adsorbție, dar încă considerate relativ ridicate. Menținerea capacității de adsorbție pe tot parcursul celor 5 cicluri de adsorbție / desorbție la nivel ridicat, 80 - 90%, reprezintă un avantaj important al compozitelor de tip hidrogel magnetic MNP-pAAc față de materialele de unică folosință.

Pentru a determina modelul care descrie cel mai fidel adsorbția NO_3^- utilizând compozitul hidrogel magnetic (MNP-pAAc), au efectuate experimente de adsorbție a NO_3^- în condiții izoterme, utilizând concentrația inițială de NO_3^- cuprinsă între 2 și 500 g/L, la trei temperaturi

diferite (30, 40 și 50°C) (Ispas et al., 2020). În prezentul studiu, adsorbția de echilibru a NO_3^- utilizând compozitul hidrogel magnetic (MNPs-pAAc) a fost analizată în concordanță cu forma liniară a modelului Freundlich. Studiul arată că valorile predictibile ale eficiențelor de adsorbție a NO_3^- la echilibru, conform modelului Freundlich, prezintă o foarte bună suprapunere cu datele experimentale de adsorbție a NO_3^- la echilibru, utilizând compozitul hidrogel magnetic (MNPs-pAAc), la toate cele trei temperaturi luate în considerare. Mecanismul de adsorbție conform modelului Freundlich confirmă faptul că procesul de adsorbție are o bază eterogenă, care este în acord cu structura chimică a materialului adsorbant.

V.4. Concluzii

- A fost propusă o tehnică de separare magnetică pentru reținerea unui important poluant anorganic, cu toxicitate ridicată (nitrat) din apele uzate, utilizând un sistem adsorbant compozit magnetic polimeric, cu potențial de reciclabilitate.
- Eficiența maximă de separare a fost relativ mare, între 80-90%, în timp ce valoarea magnetizării a fost în jur de 60 emu/g, ceea ce corespunde unei valori relativ ridicate pentru acest tip de material compozit polimeric. Această caracteristică face ca materialul sintetizat să fie un potențial material pentru aplicații de purificare a apei, însă cel mai important aspect legat de proprietățile acestui material este faptul ca poate fi reciclat, spălat și reutilizat, ceea ce reprezintă un grad de noutate în literatura de specialitate pentru materiale similare.
- Proprietățile de reciclare ale materialului au fost demonstrate prin efectuarea a cinci cicluri succesive de adsorbție-desorbție, în timpul cărora capacitatea de adsorbție a materialului s-a menținut la un nivel ridicat, acest aspect reprezentând un avantaj deosebit de important la materialele utilizate doar o singură dată. Prin aplicarea unui astfel de material pentru depoluarea efectivă a nitratului din apa uzată se obține suplimentar o soluție pentru evitarea poluării secundare.

VI. MONITORIZAREA CONȚINUTULUI DE IONI PRINCIPALI ȘI METALE GRELE ÎN APA DE IRIGAT, SOLUL AGRICOL ȘI LEGUMELE CULTIVATE ÎN SERELE INVESTIGATE

Pentru evaluarea impactului asupra sănătății umane asociat consumului de legume, este vitală monitorizarea calității solului agricol și a legumelor, deoarece contaminarea lanțului alimentar este una dintre căile principale de expunere umană la metale grele, diverși anioni și cationi, ducând la potențiale riscuri pentru sănătate.

Principalul scop al studiului prezentat a fost monitorizarea solului și legumelor din punct de vedere al conținutului de ioni (anioni, cationi și metale grele), respectiv nutrienți dintr-o zonă agricolă din Județul Botoșani.

VI.1. Descrierea zonei de studiu

Zona de studiu se află în satul Hudum, comuna Curtești din zona rurală a județului Botoșani (situat în partea de nord-est a României). Pentru studiul prezentat în acest capitol, legumele analizate (ceapă, castraveți, roșii, salată, vinete și ardei) și solul au fost prelevate dintr-un complex de sere (17 sere, dintre care patru (S1 - S4) au fost luate ca puncte de prelevare)

Figura 8.

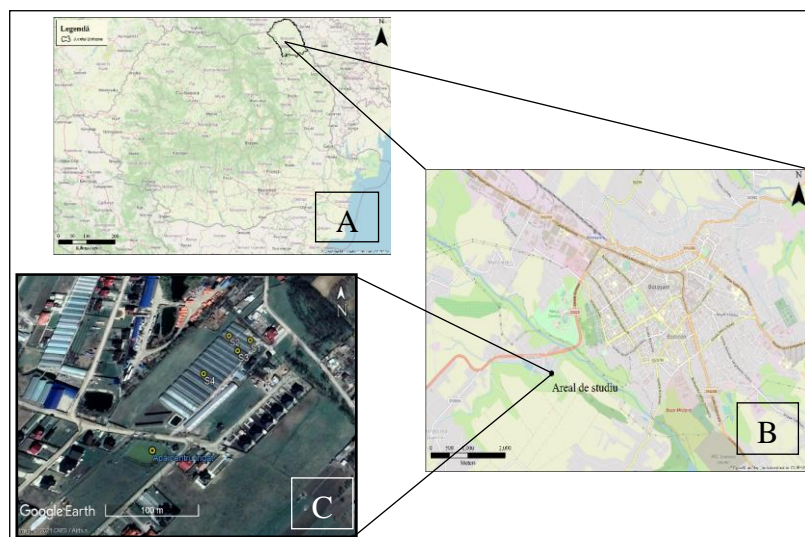


Figura 8. Amplasarea zonei de eșantionare în nord-estul României (A), județul Botoșani (B), serele investigate S1 - S4 (C); (modificat după Google Earth)

VI.2. Metode utilizate în prelevarea, prelucrarea și analiza probelor de sol, apă de irigat și legume

Prezentul studiu a fost realizat în perioada iunie 2016 și aprilie 2017, fiind colectate un total de 200 de probe de sol, pe profile de la 0 la 160 cm. Simultan au fost prelevate și 34 de probe de legume. Probele au fost analizate utilizându-se Ion Cromatograful (Dionex 1500 IC, SUA).

La fel ca și în cazul determinării ionilor dizolvați, pentru determinarea concentrației de metale grele, probele de sol, legume și apă selectate pentru analize (iulie - 2016, octombrie - 2016, ianuarie – 2017; martie și aprilie - 2017) au fost prelucrate conform unor protocoale standard naționale / internaționale, metodă utilizată și de către Nassif & Saade (2010) înainte de efectuarea analizelor prin metoda spectrometriei de absorbție atomică (AAS).

După efectuarea campaniilor de prelevare, a urmat determinarea parametrilor fizici ai solului, care au fost identificați conform protocoalelor naționale după cum urmează: umiditate (SR ISO 11465: 1998), granulometria - metodă de sedimentare și cernere (SR EN 14688-2: 2005; SR ISO 11465: 1998), materie organică (STAS 7107 / 1-76), densitatea solului - metoda imersării în fluid (ISO 17892-2: 2014) și indicele de umflare liberă / capacitatea de adsorbție (IS-2720-PART-40-1970).

Parametrii fizico-chimici generali precum pH-ul, potențialul redox (Eh), conductivitatea electrică (EC) și salinitatea solului, au fost determinați din suspensia supernatantă de amestec sol-apă distilată (1: 3 v: v) conform SR ISO 10390: 2015, utilizând un multiparametru portabil (WTW Multi 350i). Determinarea parametrilor fizico-chimici generali din legume s-a rezumat doar la determinarea pH-ului și a potențialului de oxido-reducere.

Determinarea parametrilor chimici prin identificarea ionilor dizolvați din sol a fost realizată prin analiza extractului apos de sol utilizând o metodă ajustată după Stanisic et al., (2011), prin extracție asistată de mixer rotativ cu apă deionizată (18,2 MΩ cm la 25°C) în raportul 3: 1.

Pentru analiza ionilor dizolvați din apa de irigat, probele au fost filtrate anterior prin hârtie de filtru (0,45 μm), iar pentru determinarea ionilor dizolvați din legume s-a realizat conform protocolului utilizat în studiul efectuat de Liu et al. (2016).

Analiza metalelor grele (Pb, Fe, Zn, Ni, Cd, Cu, Cr) din sol, apa de irigat și legume a fost realizată utilizând metoda spectrometriei de absorbție atomică (AAS), folosind un sistem ZEEnit

700 (Analytik Jena) echipat cu arzător de aer - acetilenă, un cuptor de grafit și sistem special de lămpi cu catod cavitat pentru fiecare metal.

VI.3. Rezultate și discuții

Analizând solul din punct de vedere al umidității și densității, s-au obținut valori cuprinse între 19,72 și 30,32% g/kg pentru umiditate, în general scăzând odată cu adâncimea, în timp ce densitatea solului ($1,55 - 2,01 \text{ g/cm}^3$) a crescut odată cu adâncimea profilului de sol. Solul analizat a prezentat o capacitate mare de adsorbție (80 - 110%), datorită abundenței fracției argiloase care reține volume mari de apă și dimensiunii extrem de mici a porilor, ceea ce conduce la o migrație lentă al apei.

Din punct de vedere al parametrilor chimici generali ai solului s-a observat că pH-ul a variat între 7,3 și 7,7, fără fluctuații semnificative odată cu adâncimea solului, conductivitatea electrică (CE) a fluctuat între 233,50 și 869,67 $\mu\text{S/cm}$, iar salinitatea a prezentat valori cuprinse între 0,0 și 0,36 ‰.

Din punct de vedere al pH-ului, apa utilizată pentru irigații a prezentat un pH ușor bazic, cu valori cuprinse între 7,4 și 8,0, înregistrând valori mai ridicate în cursul lunii iulie 2016 și un nivel relativ scăzut din punct de vedere a conductivității ($1.171 - 1.310 \mu\text{S/cm}$).

Din punct de vedere a concentrațiilor anionilor și cationilor identificați în sol, reprezentate grafic (**Figura 9**) (Ispas et al., 2020), s-a observat o ușoară scădere a concentrațiilor în intervalul lunar iunie - octombrie 2016, după care s-a identificat o creștere lentă în special pentru Na^+ și K^+ , cu valori medii maxime de 127,4 mg/kg pentru Na^+ în luna iulie 2016 și 69,9 mg/kg pentru K^+ în luna ianuarie 2017.

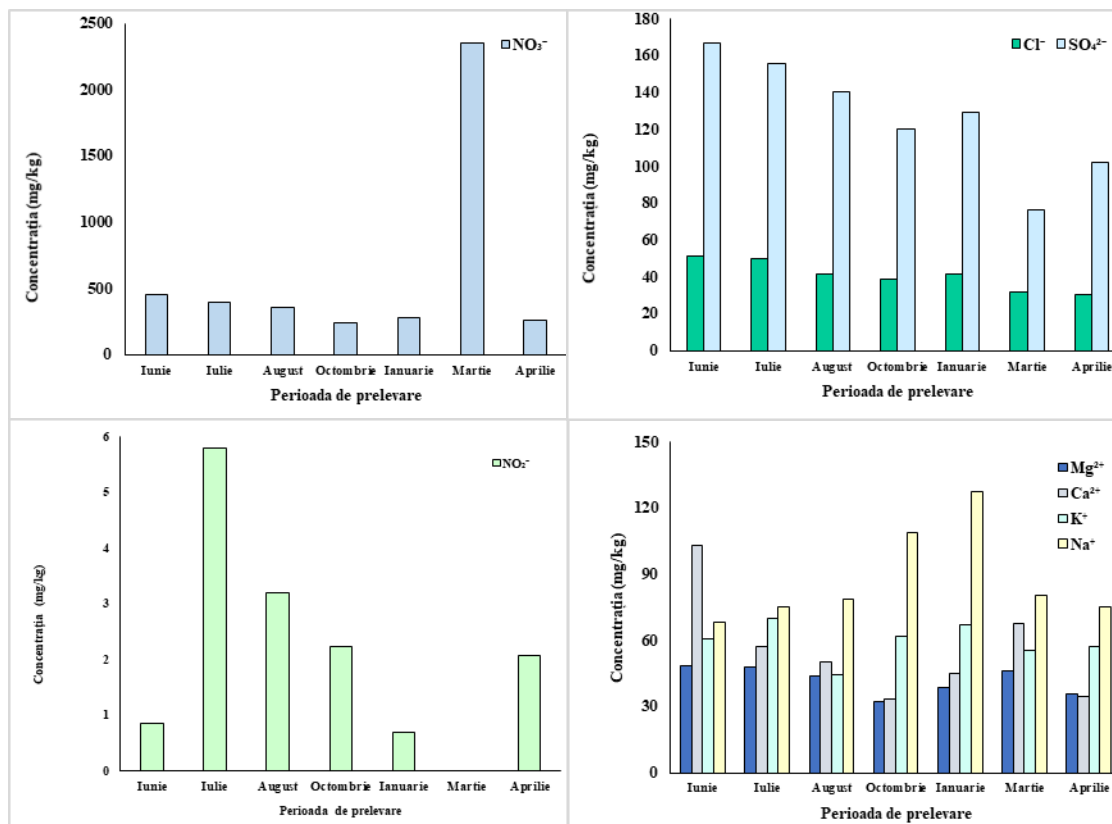
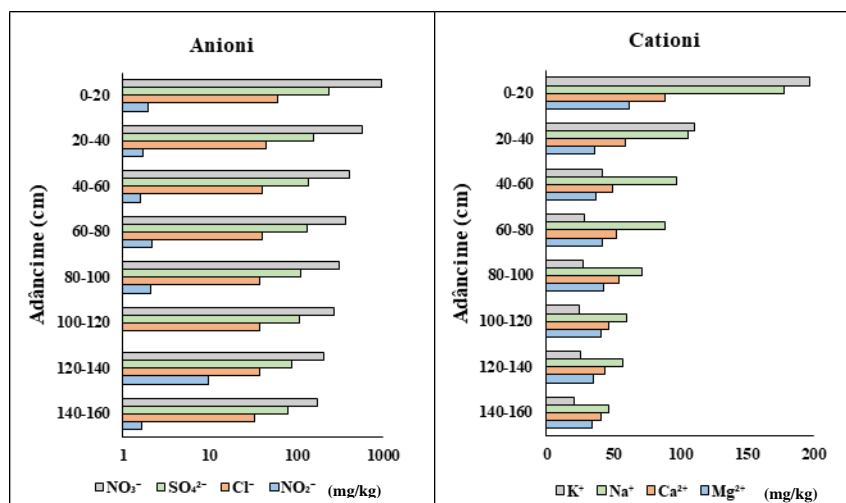


Figura 9. Variația lunară a ionilor și anionilor în sol, reprezentați sub formă de valori medii

Au fost de asemenea reprezentate grafic sub formă de valori medii concentrațiile ionilor pe întreg profilul de sol (0-160 cm) au prezentat un trend descrescător odată cu adâncimea profilului de sol, valorile cele mai ridicate fiind pentru NO₃⁻, în special între 0 și 60 cm (**Figura 10**) (Ispas et al., 2020), indicând astfel impactul asupra compoziției naturale a solului de suprafață din punct de vedere al distribuției humusului și a nutrienților naturali în orizonturile solului, în urma aplicării îngrășămintelor.

Concentrația anionilor (**Figura 10**) a fost dominată de prezența NO₃⁻, cu valori cuprinse între 32,76 și 5619,3 mg/kg, SO₄²⁻ (27,21 și 390,9 mg/kg), în timp ce cationii dominanți au fost Na⁺ (0,02 - 437,9 mg/kg) și K⁺ (0,02 - 337,05 mg/kg).

Având în vedere că solul agricol a fost irigat relativ constant în perioada verii (iunie, iulie și august 2016), au fost, de asemenea, prelevate și probe din apa de irigat pentru analiza concentrației ionilor dizolvați, iar rezultatele sunt reprezentate grafic în **Figura 11**.



Figurs 10. Fluctuația anionilor și cationilor pe adâncimea profilului de sol sub formă de valori medii pentru toate perioadele de prelevare

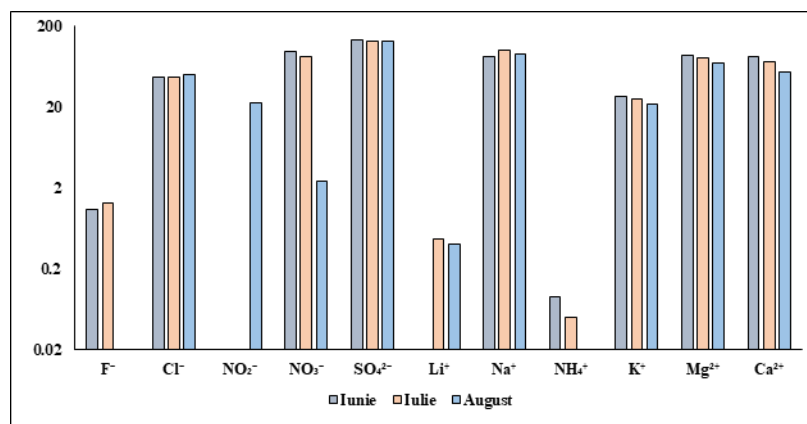


Figura 11. Conținutul de ioni dizolvați în apa de irigat

În ceea ce privește fluctuația lunară a ionilor dizolvați din apa de irigat, a existat o ușoară scădere a concentrațiilor în iunie și iulie 2016 (excepție pentru ionii Cl^- , NO_2^- și Na^+). Cu excepția ionilor F^- , NO_2^- și NO_3^- , conținutul de ioni (**Figura 11**) se încadrează în limitele impuse de legislația națională (Legea nr. 458 din 8 iulie 2002).

Pentru legumele astfel analizate s-a observat că ionul identificat în concentrația cea mai ridicată a fost K^+ , ierarhizarea în raport cu ceilalți ioni fiind următoarea: $\text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^-$. În urma clasificării ionilor identificați în legume în funcție de concentrația maximă a acestora s-a observat că leguma în care acumularea ionului de potasiu a fost în concentrația cea mai ridicată (3705,5 mg/kg) este salata verde (colectată în luna aprilie 2017 din sera 2).

În cazul frunzelor de la legumele analizate, clasificarea în funcție de valoarea maximă a concentrației fiecărui ion a fost stabilită după cum urmează: $K^+ > SO_4^{2-} > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > PO_4^{3-} > NO_3^- > Ca^{2+} > Cl^- > NO_2^-$; la fel ca și în cazul legumelor, concentrația cea mai ridicată a fost identificată pentru potasiu (6013,3 mg/kg), în frunzele de vinete prelevate în luna iunie 2016 din sera 3.

După analiza concentrației ionilor dizolvați din sol și legume, a fost aplicat indicele de transfer pentru NO_2^- și NO_3^- . Rezultatele privind transferul de NO_3^- a fost în general scăzut, fiind sub 1 pentru majoritatea probelor, ceea ce indică faptul că legumele nu au acumulat cantități importante de nitrați din sol.

Având în vedere gradul de toxicitate a nitriților și nitraților, au fost efectuate calcule pentru determinarea aportului zilnic adus prin consumul de legume și s-a observat că roșiile, castraveții, ceapa și salata contribuie mai mult la aportul de nitrați decât ardeii sau vinetele.

Aportul zilnic de nitrați și nitriți adus prin ingerarea legumelor analizate reprezintă până la 2,15% din doza zilnică acceptată (AZA), AZA- NO_3^- (222 mg de NO_3^- /zi) și 0,95 - 9,05% din AZA- NO_2^- (4,2 mg de NO_2^- /zi) pentru un adult cu o greutate corporală de 60 kg conform legislației internaționale (FAO/OMS, 2003; EFSA, 2008), ceea ce a indicat faptul că consumul acestor legume nu reprezintă un factor de risc pentru sănătatea umană.

Conținutul de metale grele din sol a fost calculat sub formă de valori medii totale pentru toate serele și lunile de prelevare, urmând o ordine descrescătoare în funcție de concentrație, după cum urmează: $Fe > Zn > Ni > Pb > Cu > Cr$ și Cd .

Nivelurile tuturor metalelor analizate au fost sub nivelul de alertă/intervenție pentru solurile sensibile (Ordin nr. 756/1997), indicând faptul că prezența lor nu ar trebui să prezinte niciun risc pentru sănătatea umană sau pentru ceilalți factori de mediu (Ispas et al., 2022).

Analizând astfel prezența metalelor grele în apa utilizată pentru irigarea culturilor s-a constatat că Ni (0,002-0,01 mg/l), Cu (0,04-0,05 mg/l) și Zn (0,10-0,27 mg/l) au fost în concentrații foarte scăzute, fiind sub limitele naționale admise de legislația în vigoare (Legea 458/2002), iar pentru metalele Cr și Cd concentrațiile au fost foarte mici, sub limita de detecție a aparatului, pentru toate probele de apă analizate (Ispas et al., 2022).

Legumele din care au fost analizate metalele grele din punct de vedere calitativ și cantitativ au fost cele cultivate în lunile martie și aprilie 2017. Conținutul metale grele a variat

semnificativ datorită capacității de absorbție diferită a legumelor. Astfel, s-a observat o afinitate mai ridicată în absorbție pentru Cu, Zn și Fe decât pentru Ni, Pb, Cr și Cd (Ispas et al., 2022).

Ulterior a fost calculat factorul de transfer pentru metale grele din sol în legume, iar rezultatele au indicat faptul că valorile factorului de transfer (FT) variază foarte mult în funcție de tipul de legumă. În general, valorile FT au fost foarte scăzute, având concentrații cuprinse între 0,003 (FT-Fe) și 0,94 (FT-Cu) urmărind secvența: FT-Cu > FT-Zn > FT-Pb > FT-Ni > FT-Cr > FT-Fe (Ispas et al., 2022).

Factorul de contaminare pentru sol a fost de asemenea calculat, iar valorile medii au fost 2,3 (Cd), 1,30 (Ni), 1,1 (Pb), 0,99 (Zn), 0,86 (Cu), 0,56 (Fe) și 0,52 (Cr), astfel că solul analizat a fost încadrat la nivelul de contaminare scăzută cu metalele Cu, Fe și Cr și moderat contaminat cu Pb, Ni și Cd (Ispas et al., 2022).

În urma calculelor efectuate pentru determinarea nivelului de îmbogățire a solului cu metale grele prin calcularea factorului de îmbogățire (FÎ) valorile au fluctuat între: 1,9 - 7,4 (Cd), 2,2 - 2,5 (Ni), 1,4 - 2,5 (Pb), 0,8 - 2,1 (Zn), 1,0 - 1,6 (Cu) și 0,6 - 1,2 (Cr) (Ispas et al., 2022).

Rezultatele astfel obținute au arătat că există o îmbogățire moderată pentru Ni, Pb și Cd, iar pentru celelalte elemente prezența lor a fost destul de deficitară (Ispas et al., 2022).

În urma aplicării formulei de calcul specifice indicelui de geoacumulare (I_{geo}) s-a observat că nu a existat o fluctuație semnificativă a geoacumulării metalelor grele. Valorile indicelui au variat între: -0,4 și 1,5 (Cd), -1,6 și -0,4 (Zn), -2,1 și -1,2 (Cr), -1,5 și -0,7 (Cu), -0,3 și -0,1 (Ni), -0,9 și -0,1 (Pb), rezultând că zona studiată poate fi clasificată ca fiind necontaminată (Ispas et al., 2022).

Indicele de încărcare cu poluanți (IP) a fost calculat pentru a determina gradul de poluare cu diferite metale în aceeași locație, comparativ între sere și anotimpuri diferite. Astfel, s-a observat că IP al solului superior analizat variază între 0,7 și 1,01, cu o medie de 0,85 sub 1 în toate serele studiate, indicând faptul că respectiva zonă agricolă nu este poluată (Ispas et al., 2022).

Evaluând factorul de risc ecologic și potențialul de risc ecologic, valorile medii obținute în urma calculării factorului de risc ecologic (RE) pentru Cd (17,3), Ni (6,5), Pb (5,2), Cu (3,4) și Cr (1,0) au fost sub limita de 40 (valoare cuantificabilă a factorului de risc ecologic), sugerând un risc ecologic scăzut. Indicele potențialului de risc ecologic (PRE) a variat între 11,9 și 141,3,

având o valoare medie de 34,4. Valorile PRE au fost sub 150, ceea ce indică, de asemenea, un risc ecologic scăzut (150) (Ispas et al., 2022).

Evaluarea expunerii la metale grele care provine din consumul de alimente este foarte importantă, aportul oral fiind considerat principala sursă de contaminare prin intermediul lanțului alimentar (Garg et al., 2014; Rehman et al., 2018).

În urma calculării acestui indice, s-a observat că, consumul de ceapă duce la un aport mai mare de Fe, Zn și Cu, în timp ce consumul de salată aduce un aport mai mare de Fe, Zn și Pb. Aportul zilnic estimat de metale prin ingestia de ceapă și salată nu depășește cantitatea zilnică maxim tolerată impusă de autoritățile internaționale, indicând faptul că, dacă acestea sunt consumate în cantități rezonabile (0,022 - 0,028 kg/zi), ingestia lor nu prezintă un risc pentru sănătatea consumatorilor (Ispas et al., 2022).

VI.4. Concluzii

- Prin analiza cantitativă a ionilor majoritari din solul prelevat s-a observat că cei mai abundenți ioni prezenți în soluția solului au fost NO_3^- , Na^+ , SO_4^{2-} și K^+ .

- În funcție de valorile medii identificate pentru anioni și cationi din legume, ordinea descrescătoare este următoarea $\text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^-$.

- În cazul apei de irigat, concentrația ionilor majoritari a fost relativ scăzută cu excepția ionului NO_2^- unde concentrația maxim admisă (0,5 mg/L) a fost depășită de 45,28 ori în luna august 2016, iar pentru NO_3^- depășirea limitei maxim admisă (50 mg/L) a fost de doar 1,9 ori în luna iunie 2016.

- Aportul de nitriți și nitrați adus prin consumul legumelor analizate a fost de 2,15% până la 9,05% din concentrația zilnică acceptată.

- Prin calcularea indicilor specifici luați în considerare pentru determinarea gradului de încărcare cu metale grele a solului și legumelor din zona agricolă studiată s-a observat că nu există o încărcare semnificativă cu metale grele, care să depășească limitele impuse de legislațiile în vigoare și nu pun în pericol sănătatea umană prin consumul de legume.

CONCLUZII GENERALE

Au fost dezvoltate două noi materiale de electrod modificate MNPs-SiO₂ reprezentate de o asociere între nanoparticulele de oxid de fier Fe₃O₄ încorporate într-o matrice de dioxid de siliciu (SiO₂), utilizate în obținerea de senzori electrochimici pentru detecția de NO₂⁻;

Cei doi electrozi modificați obținuți au fost testați în experimente de detecție a nitriților din probe de apă subterană, utilizând metoda adaosului standard;

Au fost sintetizate și caracterizate trei nanocompozite magnetice polimerice pe bază de nanoparticule magnetice (Fe₃O₄) și polimeri: de tip hidrogel (acid poliacrilic-pAAc), schimbător de cationi (sarea de sodiu a acidului poli (2-acrilamid-2-metilpropan sulfonic-pAMPS)) și un polimer bioactiv natural (chitosan - CHIT), care au fost ulterior utilizate în dezvoltarea de electrozi modificați;

A fost dezvoltat un senzor electrochimic având la bază nanocompozite magnetice polimerice de tip acid poliacrilic (MNPs-SiO₂-pAAc) care a fost aplicat cu succes în măsurători cantitative de NO₂⁻ pe probe reale (sol, apă de irigat, legume, frunze) provenite dintr-o zonă agricolă a României;

Au fost sintetizate nanocompozite magnetice polimerice de tip hidrogel reticulat pe bază de acid poliacrilic (MNP-pAAc) cu aplicabilitate în adsorbția de NO₃⁻ din apele contaminate;

Nanocompozitele magnetice hibride pe bază de acid poliacrilic reticulat (pAAC) au fost utilizate ca și sisteme magnetice reciclabile de adsorbție a nitraților, utilizând o tehnică inovativă de separare magnetică a nitratului din ape uzate;

A fost realizată monitorizarea solului și legumelor dintr-o zonă agricolă prin analiza conținutului de anioni (Cl⁻, Br⁻, F⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻), cationi (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) și metale grele (Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Cd și Fe) în diverse legume și din apa utilizată pentru irigație;

A fost evaluată distribuția anionilor și cationilor pe adâncimea profilului de sol, a fluctuațiilor sezoniere ale conținutului de ioni și metale grele din legume, sol și apa de irigat;

A fost calculat factorul de transfer al ionilor NO₂⁻ și NO₃⁻, respectiv ionilor metalici din sol în legume și frunze, iar rezultatele au indicat faptul că legumele nu au acumulat cantități semnificative ale celor doi ioni și metale grele;

Bibliografie selectivă

Adarakatti P.S., Kempahanumakkagari S.K., 2018, Modified electrodes for sensing. *Electrochemistry* 15, 58-95.

Almeida M.G., Serra A., Silveira C.M., Moura J.J.G., 2010, Nitrite Biosensing via Selective Enzymes-A Long but Promising Route. *Sensors* 10, 11530-11555.

Alzari V., Monticelli O., Nuvoli D., Kenny J.M., Mariani A., 2009, Stimuli responsive hydrogels prepared by frontal polymerization. *Biomacromolecules* 10, 2672–2677.

Bagherian G., Chamjangal M.A., Berenji Z., 2008, Kinetic spectrophotometric determination of trace amounts of thiocyanate based on its catalytic effect on the bromate-crystal violet reaction in biological samples. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry* 3, 307-317.

Bollella P., Fusco G., Tortolini C., Sanzo` G., Favero G., Gorton L., Antiochia R., 2017, Beyond graphene: electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection. *Biosens. Bioelectron* 89, 152-166.

Busetti F., Badoer S., Cuomo M., Rubino B., Traverso P., 2005, Occurrence and Removal of Potentially Toxic Metals and Heavy Metals in the Wastewater Treatment Plant of Fusina (Venice, Italy). *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44, 9264-9272.

Cao R., Huang H., Liang J., Wang T., Luo Y., Asiri A.M., Ye H., Sun X., 2019, A MoN nanosheet array supported on carbon cloth as an efficient electrochemical sensor for nitrite detection. *Analyst* 144, 5378-5380.

Cîmpean M.A., Craciunescu I., Gligor D., 2017, Amperometric sensor based on HEMA hydrogels modified with Toluidine Blue for nitrite detection in water samples. *Materials Chemistry and Physics* 200, 233-240

Dhara K., Ramachandran T., Nair B.G., Babu T.G.S., 2018, Fabrication of Highly Sensitive Nonenzymatic Electrochemical H₂O₂ Sensor Based on Pt Nanoparticles Anchored Reduced Graphene Oxide. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 18, 4380-4386.

Elliot J.E., McDonald M., Nie J. Bowman C.N., 2004, Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure. *Polymer* 45, 1503-1510.

Garg V K, Yadav P, Mor S, Singh B, Pulhani V. 2014. Heavy metals bioconcentration from soil to vegetables and assessment of health risk caused by their ingestion. *Biological Trace Element Research*. 157: 256–265.

Gong J.; Lin X., 2003, Facilitated Electron Transfer of Hemoglobin embedded in Nano-sized Fe₃O₄ Matrix Based on Paraffin Impregnated Graphite Electrode and Electrochemical Catalysis For Trichloroacetic Acid. *Microchemical Journal*, 75, 51-57.

Groll J., Amirgoulova E.V., Ameringer T., Heyes C.D., Rocker C., Nienhaus G.U., Moeller M., 2004, Biofunctionalized, ultrathin coatings of crosslinked star-shaped poly(ethylene oxide) allow reversible folding of immobilized proteins. *Journal of the American Chemical Society* 126, 4234-4239.

Guler M., Turkoglu V., Kivrak A., Karahan F., 2018, A novel nonenzymatic hydrogen peroxide amperometric sensor based on Pd@CeO₂-NH₂ nanocomposites modified glassy carbon electrode. *Materials Science and Engineering: C* 90, 454-460.

Harraz F.A., Faisal M., Ismail A.A., Al-Sayari S.A., Al-Salami A.E., Al-Hajry A., Al-Assiri M.S., 2019, TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposite as efficient ascorbic acid amperometric sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 832, 225–232.

Hdiouech S., Bruna F., Batisson I., Besse-Hoggan P., Prevot V., Mousty C., 2019, Amperometric Detection of the Herbicide Mesotrione Based on Competitive Reactions at Nitroreductase@Layered Double Hydroxide Bioelectrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 835, 324-328.

Hryniewicz B.M., Alvarenga G.D., Deller A., Toledo L.B., Pesqueira C., Klobukoski V., Vidotti M., 2021, Nanostructured Platforms Based on Conducting Polymers for Sensing. Reference Module in Biomedical Sciences, doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00024-8.

Ispas G.M., Crăciunescu I., Porav S., Turcu R., Gligor D., 2020, Magnetic hydrogel composites based on cross-linked poly (acrylic acid) used as a recyclable adsorbent system for nitrates. *Water and Environment Journal* 34, 916-928.

Ispas G.M., Crăciunescu I., Porav S., Turcu R., Gligor D., 2021, New magnetic polymeric hybrid composite electrode material for amperometric nitrite sensor. *International journal of environmental analytical chemistry* 1-18.

Ispas G.M., Craciunescu I., Poravb S., Turcu R., Gligor D., 2018, New type of electrode material based on magnetic nanoparticles with high potential applicability in electrochemical sensors for nitrite detection. *Sensors and Actuators A* 276, 43–51.

Ispas George - Marian, Carmen Roba, Ramona Bălc, Delia Gligor, (2022), The presence of heavy metals in soils and vegetables cultivated in several greenhouses from botoșani county – Romania, *Environmental Engineering and Management Journal*, (21), p. 91.

Ispas George - Marian, Carmen Roba, Ramona Bălc, Delia Gligor, (2020), The content of nutrients and contaminants in soil and vegetables cultivated in several greenhouses from

Botoșani county and their impact on human health, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, (15), p. 415 – 428.

Jalalvand A.R., 2018, Fabrication of a novel and high-performance amperometric sensor for highly sensitive determination of ochratoxin A in juice samples. *Talanta* 188, 225–231.

Khan S.B., Ahmed M. S., Asiri A. M., 2016, Amperometric sensor for ascorbic acid using a gold electrode modified with ZnO@SiO₂ nanospheres. *New Journal of Chemistry* 40, 8438-8443.

Kondratiev V.V., Malev V.V., Eliseeva S.N., 2016, Composite electrode materials based on conducting polymers loaded with metal nanostructures. *Russian Chemical Reviews* 85, p.14-37.

Koterwa A.K., Ossowski T., Niedziałkowski P., 2021, Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles as Glassy Carbon Electrode Modifiers for Heavy Metal Ions Detection-A Mini Review. *Materials* 14, 7725-7740.

Kumaravel A., Chandrasekaran M., 2015, Electrochemical determination of chlorpyrifos on a nano-TiO₂/cellulose acetate composite modified glassy carbon electrode. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63, 6150-6156.

Landrigan P.J., Fuller R., Fisher S., Suk W.A., Sly P., Chiles T.C., Bose-O'Reilly S., 2019, Pollution and children's health. *Science of the Total Environment* 650, 2389-2394.

Lawal, A.T., 2016, Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors. *Materials Research Bulletin* 73, 308-350.

Liao M.H., 2001, Chen, D.H. Immobilizing of Yeast Alcohol Dehydrogenase on Magnetic Nanoparticles for Improving its Stability. *Biotechnology Letters* 23, 1723-1727.

Liu D., Niu J., Kong L. & Chen Z, 2016, Simultaneous Detection of Nitrite and Nitrate in Celeries and Carrots. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* 12, 122 - 126.

López G., Pineda M.G., Hurtado G., De León R.D., Fernández S., Saade H., Bueno D., 2013, Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles Prepared in One Step by Reverse Microemulsion Precipitation. *International Journal of Molecular Sciences* 14, 19636-19650.

Mamidwar S., Bhandarkar S.E., 2015, A review on effect of various contaminants on soil productivity and quality. *International Journal of Scientific & Engineering Research* 6, 304-306.

Menció A., Mas-Pla J., Otero N., Regàs O., Boy-Roura M., Puig R., Bach J., Domènech C., Zamorano M., Brusi D., Folch A., 2016, Nitrate pollution of groundwater; all right..., but nothing else?. *Science of The Total Environment* 539, 241-251.

Moschella P., Laane R., Bäck S., Behrendt H., Bendoricchio G., Georgiou S., Herman P., Lindeboom H., Skourtous M., Tett P., Voss M., Windhorst W., 2005, Group report,

methodologies to support implementation of the Water Framework Directive. *Managing European Coasts Environmental Science* 137-152.

Muralikrishna S., Nagaraju D.H., Balakrishna R.G., Surareungchai W., Ramakrishnappa T., Shivanandareddy A.B., 2017, Hydrogels of polyaniline with graphene oxide for highly sensitive electrochemical determination of lead ions, *Analytica Chimica Acta* 990, 67-77.

Nagababu E., Rifkind J.M., 2007, Measurement of plasma nitrite by chemiluminescence without interference of S-, N-nitroso and nitrated species. *Free Radical Biology and Medicine* 42, 1146-1154.

Nassif N., Saade Z., 2010, Studying Heavy Metals in Sediments Layers along Selected Sites on the Lebanese Coast. *Journal of Water Resource and Protection* 2, 48-60.

Naveen M.H., Gurudatt N.G., Shim Y.B., 2017, Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Applied Materials Today* 9, 419–433.

Onay A., Dogan Ü., Ciftci H., Cetin D., Suludere Z., Tamer U., 2018, Amperometric glucose sensor based on the glucose oxidase enzyme immobilized on graphite rod electrode modified with Fe₃O₄-CS-Au magnetic nanoparticles. *Ionics* 24, 4015-4022.

Pu Y., Wu Y., Yu Z., Lu L., Wang X., 2021, Simultaneous Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ by an Electrochemical Sensor Based on Fe₃O₄/Bi₂O₃/C₃N₄ Nanocomposites. *Talanta Open* 3, 1-7.

Ran G., Chen X., Xia Y., 2017, Electrochemical detection of serotonin based on a poly(bromocresol green) film and Fe₃O₄ nanoparticles in a chitosan matrix. *RSC Advances* 7, 1847-1851.

Rehman Z.U., Khan S., Shah M.T., Brusseau M.L., Khan S.A., Mainhagu J., 2018, Transfer of Heavy Metals from Soils to Vegetables and Associated Human Health Risks at Selected Sites in Pakistan. *Pedosphere* 28, 666-679.

Richards D.J., Shieh W.K., 1986, Biological fate of organic priority pollutants in the aquatic environment. *Water Research* 20, 1077–1090.

SR EN 14688-2: 2005 - Grain-size (sedimentation and sift method).

SR ISO 10390:2015, Calitatea solului. Determinarea pH-ului

SR ISO 11465:1998 - Soil quality. Determination of dry and water content, based on mass. Gravimetric method.

SR ISO 11465:1998 - Soil quality. Determination of dry and water content, based on mass. Gravimetric method.

Stanisic S.M., Ignjatovic L.M., Stevic M.C., Dordevic A.R., 2011, A comparison of sample extraction procedures for the determination of inorganic anions in soil by ion chromatography. *Journal of the Serbian Chemical Society* 76, 769 – 780.

STAS 7107/1-76 - Determination of organic matter.

Stober W., Fink A., Bohn E., 1968, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* 26, 62–69.

Tabrez S., Ahmad M., 2011, Oxidative stress mediated genotoxicity of wastewaters collected from two different stations in northern India. *Mutation Research* 726, 15-20.

Tajik S., Dourandish Z., Jahani P.M., Sheikhshoaei I., Beitollahi H., Asl M.S., Jang H. W., Shokouhimehr M., 2021, Recent developments in voltammetric and amperometric sensors for cysteine detection. *RSC Advances* 11, 5411-5425.

Terzi F., Pigani L., Zanardi C., 2019, Unusual metals as electrode materials for electrochemical sensors. *Current Opinion in Electrochemistry* 16, 157-163.

Tsikis D., 2007, Analysis of nitrite and nitrate in biological fluids by assays based on the Griess reaction: appraisal of the Griess reaction in the L-arginine/nitric oxide area of research. *Journal of Chromatography B* 851, 51-70.

Turcu, R. Socoliuc, V. M. Craciunescu, I. Petran, A. Paulus, A. Franzreb, M. Vasile, E. and Vekas, L., 2015, Magnetic microgels, a promising candidate for enhanced magnetic adsorbent particles in bioseparation: synthesis, physico-chemical characterization and separation performance. *Soft Matter* 11, 1008 – 1018.

Vetelino J., Aravind R., 2011, *Introduction to Sensors*. Taylor and Francis Group, CRC Press, London, 210 p.

Wang L., Lei T., Ren Z., Jiang X., Yang X., Bai H., Wang S., 2020, Fe₃O₄@PDA@MnO₂ Core-Shell Nanocomposites for Sensitive Electrochemical Detection of Trace Pb(II) in Water. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 864, 1-7.

Xu X., Nie S., Ding H., Hou F.F., 2018, Environmental pollution and kidney diseases. *Nat Rev Nephrol* 14, 313-324.

Yang S., 2014, *Study of Nitrite Sensors Based on Co(III)/Rh(III)-Ligand Complexes as Selective Ionophores; A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Chemistry) in The University of Michigan*; p. 1 – 171.

Zhao J., Wang J., Yang Y., Lu Y., 2015, The determination of nitrate and nitrite in human urine and blood by high-performance liquid chromatography and cloud-point extraction. *Journal of chromatographic science* 53, 1169-1177.