PROGRAM NUCLEU
COD: PN.19.23
Contract de finanţare:
23N/11.02.2019

Institutul Naţional De Cercetare – Dezvoltare pentru Chimie şi Petrochimie – ICECHIM Bucureşti

RAPORT FINAL DE ACTIVITATE

2019-2022

Anexa nr. 15 la Contract nr. 23N/2019

Contractor : Institutul Naţional de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie şi Petrochimie – ICECHIM - Bucureşti
Cod fiscal : RO 2627996

RAPORT FINAL DE ACTIVITATE
privind desfășurarea programului-nucleu

CHIMIE AVANSATĂ PENTRU TEHNOLOGII INOVATIVE ŞI EMERGENTE (ChemErgent), cod PN 19.23.

Durata programului: 4 ani
Data începerii: 11.02.2019 **Data finalizării: 10.12.2022**

1. Scopul programului:

Programul Nucleu 2019-2022 "**CHIMIE AVANSATĂ PENTRU TEHNOLOGII INOVATIVE ŞI EMERGENTE (ChemErgent)**" are ca scop principal avansarea cercetărilor din domeniul chimiei pentru dezvoltarea cu precădere a tehnologiilor inovative şi emergente, precum şi a următoarelor domenii de specializare inteligentă: bioeconomia, eco-nanotehnologiile şi materialele avansate.

Printre ţintele stabilite pentru atingerea obiectivelor, enumerăm:

- ✓ Dezvoltarea unei platforme integrată pentru valorificarea inteligentă a biomasei;
- ✓ Evaluare holostică şi durabilă a procesului de creştere dirijată a microalgelor şi valorificarea inteligentă a acestora ;
- ✓ Dezvoltarea de biostimulanţi pentru plante pe bază de extracte vegetale;
- ✓ Dezvoltare şi realizare de materiale polimerice inteligente;
- ✓ Dezvoltare şi realizare de materiale polimerice avansate cu enzime imobilizate covalent folosind spacer arms din deşeuri de PET;
- ✓ Dezvoltare de tehnologii de laborator pentru obţinere de sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice;
- ✓ Dezvoltare de nanotehnologii cu aplicatii în monitorizarea şi protectia mediului ;
- ✓ Dezvoltate metode de analiza şi (bio)senzori pentru determinarea unor compuşi toxici de tipul aminelor biogene şi disruptorilor endocrini din alimente şi mediu;
- ✓ Dezvoltare de eco-tehnologii pentru obţinerea de biosurfactanţi cu aplicaţii în dezvoltarea de formulări de curăţare de ultima generaţie şi în protecţia mediului;
- ✓ Dezvoltarea de noi sisteme hibride organic-anorganice pentru creşterea performanţelor celulelor fotovoltaice;
- ✓ Dezvoltarea de nanotehnologii pentru conservarea durabila a patrimoniului cultural;

2. Modul de derulare al programului:

2.1. Descrierea activităţilor (utilizând şi informațiile din rapoartele anuale)

În cadrul acestui program nucleu, lista proiectelor componente a fost alcătuită din 9 proiecte multi- / inter-disciplinare care au implicat colaborarea mai multor laboratoare / grupuri de cercetare din institut.

Obiectiv 1. Valorificarea superioară a bioresurselor prin eco-tehnologii (bio)chimice avansate

PN 19.23.01.01. - Platforma integrată pentru valorificarea inteligentă a biomasei -SMART-Bi

ANUL 2019

Au fost elaborate și testate modelele experimentale (ME) și procedurile experimentale (PE) pentru dezvoltarea unei platforme integrate prin care să se realizeze valorificarea fluxurilor laterale agro-alimentare în bioproduse cu valoare adăugată mare și potențial ridicat de transfer tehnologic. In cadrul acestei platforme sunt integrate procedee bio(nano)tehnologice care utilizează macro/micromicete și micro-alge. In acest an au fost realizate următoarele faze:

- ***FAZA 1 - elaborare și testare a ME și PE pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor și zerului,***

In cadrul acestei faze au fost realizate următoarele activități:

➔ Caracterizarea genului *Trichoderma* (Aspecte morfologice ale tulpinilor din genul *Trichoderma;* Bioactivitatea şi rolul biologic al metaboliţilor secundari produşi de *Trichoderma* sp.)

➔ Elaborarea și testarea modelelor experimentale (ME) și a procedeelor experimentale (PE) pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a subproduselor keratinice (pene) şi a celor din industria alimentară (zer) (Teste preliminare de cultivare a izolatelor de *Trichoderma* și *Paecilomyces* pe medii cu sursă de carbon – subproduse ale industriei alimentare (zer) în vederea inducerii enzimelor celulozolitice, proteolitice și keratinozolitice; Teste preliminare de cultivare a izolatelor de *Trichoderma* și *Paecilomyces* pe medii cu sursă de carbon - subproduse keratinice - pene de găină)

- ***FAZA 2 - Elaborare a ME și PE pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată***

In cadrul acestei etape au fost realizate următoarele activități:

➔ cultivarea și replicarea optimă a algelor de interes

➔ testarea efectului seleniului (Se) și betainei asupra creșterii algelor și a toleranței față de stresul salin cu implicare în creșterea pe saramură de brânză

➔ extracții fracții lipidice (carotenoizi) din micro-alge

➔ elaborare ME și PE pentru cultivarea și optimizarea creșterii tulpinilor de micro-alge pe medii cu zer

- ***FAZA 3 - Elaborare a ME și PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate***

În cadrul acestei faze au fost realizate următoarele activități:

➔ elaborarea și testarea de ME și PE pentru optimizare obținere chitină și chitosan din co-produse de la cultivarea ciupercilor

➔ elaborarea și testarea ME și PE pentru obținerea de nanoparticule biogene de Se

➔ elaborarea de ME și PE pentru obținerea de nanoparticule biogene de Si

➔ elaborarea de ME și PE pentru obținerea de nanoparticule biogene de Se@SiO2

➔ elaborarea de ME și PE pentru obținerea de polizaharide seleniate

➔ elaborarea de ME și PE pentru amplificarea producerii de enzime și alte proteine fungice

➔ elaborarea de ME și PE pentru integrarea compușilor bioactivi în formulări inovative pentru obținerea de biostimulanți pentru plante și suplimente nutritive

- ***FAZA 4 - Elaborare a ME și PE pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată***

În cadrul acestei faze au fost realizate următoarele activități:

➔ Elaborare și testare ME și PE pentru caracterizare FT-IR biomacromolecule, cum ar fi chitină și chitosan, obținute din co-produse de la cultivarea ciupercilor

➔ Elaborare și testare ME și PE pentru determinare masă și puritate proteine prin electroforeză

➔ Elaborare și testare ME și PE pentru determinarea metalelor din roșii tratate cu biostimulanți pe bază de biomacromolecule bioactive, prin ICP-OES

Elaborare și testare ME și PE pentru dezvoltarea de metode de analize HPLC (lichid cromatografie de înaltă performanță) și HPTLC (cromatografie în strat subțire de înaltă performanță) de compuși bioactivi.

ANUL 2020

In cadrul acestui an au fost realizate modelele experimentale (ME) și procedurile experimentale (PE) pentru dezvoltarea unei platforme integrate prin care să se realizeze valorificarea fluxurilor laterale agro-alimentare în bioproduse cu valoare adăugată mare și potențial ridicat de transfer tehnologic. In cadrul acestei platforme sunt integrate procedee bio(nano)tehnologice care utilizează macro/micromicete și micro-alge. In acest an au fost realizate următoarele faze:

FAZA 5 - Realizare a ME și PE pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor și zerului

În cadrul acestei faze au fost realizate următoarele activități:

- ➔ Realizarea ME și PE pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a subproduselor keratinice (pene) şi a celor din industria alimentară (zer)
- ➔ Realizarea PE de cultivare a tulpinilor de *Trichoderma* pe medii cu sursă de carbon – subproduse keratinice
- ➔ Realizarea PE de optimizare a creșterii tulpinilor
- ➔ Realizarea PE de caracterizare a tulpinilor
- ➔ Realizarea PE pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a zerului (cultivarea tulpinilor de microfungi pe medii cu zer; determinări ale activităților enzimatice).
- ➔ Elaborarea, testarea și realizarea unui PE pentru valorificarea microalgelor prin folosirea cocktailurilor enzimatce ale microfungilor
- ➔ Realizarea unui ME sub formă de cocktailuri enzimatice produse de tulpinile de *Trichoderma*

FAZA 6 - Realizare a ME și PE pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată

În cadrul acestei faze au fost realizate următoarele activități:

- ➔ Realizarea ME și PE pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată
  - Realizare PE pentru cultivarea și replicarea optimă a algelor de interes
  - Realizarea PE pentru cultivarea și optimizarea creșterii tulpinilor de microalge pe medii cu zer
  - Realizarea PE pentru testarea influenței sursei de lactoză și a stresului salin
  - Realizarea PE și ME pentru extracții fracții lipidice (carotenoizi) din micro-alge și analiza lor

FAZA 7 - Realizare a ME și PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate

În cadrul acestei faze au fost realizate următoarele activități:

- ➔ Realizarea ME și PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate
  - Realizarea PE pentru obținerea de enzime active și alte proteine fungice din co-produse de la cultivarea ciupercilor
  - Realizarea PE pentru obținerea de polifenoli din co-produse de la cultivarea ciupercilor
  - Realizarea PE pentru obținerea de chitină, chitosan și celuloză din co-produse de la cultivarea ciupercilor
  - Realizarea PE pentru obținerea de nanoparticule biogene de Si
  - Realizarea ME al unor nanoparticule biogene de Si formulate

FAZA 8 - Realizare a ME și PE pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată

În cadrul acestei faze au fost realizate următoarele activități:

- ➔ Realizarea PE pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată
  - Realizarea PE pentru analiză activități enzimatice suplimentare (chitinaze, lizozim-like (chitozinaze), keratinaze, celulazice pe substrat MCC) ale tulpinilor de *Trichoderma* cultivate pe zer
  - Realizarea PE pentru caracterizarea influenței seleniului asupra creșterii ciupercilor de Pleurotus și producerii de enzime, în special lacaze
  - Realizarea PE pentru dezvoltarea de metode de analize HPLC (lichid cromatografie de înaltă performanță) și HPTLC (cromatografie în strat subțire de înaltă performanță) de compuși bioactivi
  - Realizarea PE pentru obținerea și caracterizarea de polizaharide (seleniate)

ANUL 2021

FAZA 9 - Optimizarea ME si PE pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor si zerului

Obiectivul fazei a constat in optimizarea modelelor experimentale precum si a procedeelor experimentale elaborate in etapele anterioare in vederea dezvoltarii unor micotehnologii viabile de procesare a subproduselor rezultate de la obtinerea lactatelor (zer) si de la fermele avicole (pene).

In acest scop au fost derulate activităţi in conformitate cu planul de realizare a proiectului si s-a continuat caracterizarea tulpinilor keratinolitice de *Trichoderma* selectate. In plus fata de aceste tulpini de *Trichoderma*, intrucat datele de literatura mentioneaza utilizarea fungilor endofiti, studiul s-a extins si la tulpini *de Cladosporium* cu potential in biostimularea plantelor.

Au fost efectuate teste pentru evidentierea unor carateristici utile in selectarea unei tulpini ca biostimulant al plantelor. Astfel, tulpinile de *Trichoderma* au prezentat activitate de solubilizare a zincului din oxidul de zinc. Tulpinile fungice din genul *Trichoderma* sunt producatoare de o mare diversitate de compusi organici volatili (COV), iar expunerea la acesti compusi a determinat accelerarea germinarii semintelor si cresterea mai viguroasa a rasadurilor, care au avut dimensiuni mai mari comparativ cu plantulele martor, neexpuse compusilor volatili. In ceea ce priveste evaluarea stimularii germinarii prin tratament cu hidrolizate proteice (HP) de la tulpinile de *Trichoderma* se poate concluziona ca exista efecte benefice in comparatie cu rezultatele de la tratarea cu apa sau mediu minimal. Referitor la activarea pompei de protoni, s-a observat ca la probele incubate cu hidrolizate proteice provenite din incubarea tulpinilor fungice pe mediu cu deseuri keratinicie (pene) a fost stimulata activitatea pompei de protoni comparativ cu probele incubate numai cu filtratele tulpinilor crescute pe medii fara substrat. *T.asperellum* a manifestat capacitatea de a activa pompa de protoni, caracteristica ce o recomanda pentru utilizarea ca agent de biostimulare a plantelor.

A fost sudiata in continuarea valorificarea zerului ca sursa nutritiva pentru cultivari de microorganisme. Astfel, tulpinile *Trichoderma* au fost investigate pentru capacitatea de a secreta enzime hidrolitice prin cultivarea pe medii suplimentate cu zer. Cele mai bune rezultate privind secretia de enzime celulazice au fost inregistrate la tulpina *T asperellum*, in timp ce o buna activitate keratinazica a fost obtinuta la tulpina *T atroviride*. Cea mai buna activitate proteolitica a fost exprimata de tulpina *T asperellum* urmata de *T atroviride*.

Rezultate relevante au fost obtinute in testarea unor izolate de *Cladosporium* din colectia microbiana a ICECHIM. Efectul antagonistic fata de agenti patogeni a demonstrat ca izolatul *Cladosporium* T2 a fost cel mai activ in inhibarea lor, *Botrytis allii,*fiind cel mai sensibil cu o inhibitie de 86.4%. Este un rezultat foarte important pentru culturile de ceapa si usturoi care se confrunta cu mari pierderi datorate acestui patogen. In testele privind influenta secretiei de compusi organici volatili (COV), dupa 21 de zile de expunere s-a inregistrat o crestere de 50% pentru greutatea totala a plantei, iar procentul de crestere a inaltimii plantei raportata la martor a fost de 28.5% la izolatul *Cladosporium* T2. Izolatul *Cladosporium* T2 cultivat pe mediu cu 1% pene a produs cele mai ridicate valori ale activităţilor enzimatice (celulazice, keratinazice si chitinazice). Izolatul *Cladosporium* T2 a fost cu aprox 62% mai activ in producerea de acid indol acetic, fitohormon important pentru cresterea si dezvoltarea plantelor. De asemenea, izolatul T2 a fost capabil sa solubilizeze zincul din saruri anorganice. In concluzie, izolatul *Cladosporium* T2 prezinta caracteristici care il recomanda drept agent cu potential semnificativ in biostimularea plantelor.

FAZA 10 - Optimizarea modelelor experimentale (ME) si procedeelor experimentale (PE) pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată - valorificarea zerului obtinut ca produs secundar din industria lactatelor

Faza 10 a proiectului a inceput cu o etapa de screening pentru determinarea efectului concentratiei de lactoza asupra dezvoltarii biomasei microalgale. S-au utilizat urmatoarele tulpini microalgale: *Porphyridium purpureum*, *Dunaliella salina*, *Nannochloris* sp. Cultivarea tulpinilor microalgale a fost studiata in regim discontinuu, utilizand

mediu de cultivare imbogatit in zer, calculat la diverse concentratii de lactoza in mediu, atat utilizand schema de iluminare in ciclu noapte-zi - cicluri alternative 12 ore iluminare naturala/artificiala si 12 ore intuneric, dar si aplicand lumina continua, ca factor de stres in procesul de dezvoltare a tulpinii, pentru a studia efectul pe care iluminarea continua il are asupra reducerii incarcaturii organice a mediului de cultivare imbogatit in zer, dar si asupra dezvoltarii biomasei microalgale si asupra acumularii de compusi bioactivi. Tulpina *Nannochloris* sp. a fost aleasa pentru aceste experimentari deoarece, din experienta anterioara a colectivului de lucru, aceasta tulpina prezinta o rezistenta mai mare la factori de stres si o rata de crestere mai rapida decat celelalte tulpini microalgale din colectia proprie INCDCP-ICECHIM.

Conform rezultatelor obtinute in etapa de screening, de identificare a celei mai potrivite tulpini microalgale pentru cultivare la scara mai mare, s-a realizat ridicarea la scara a procesului, in fotobiorectorul de 3L, utilizand mediu nutrient imbogatit in zer. S-a optat pentru utilizarea tulpinii *Nannochloris* sp., aceasta prezentand cele mai bune rezultate in ceea ce priveste consumul de lactoza din mediul nutrient concomitent cu acumulatea unei cantitati considerabile de lipide si compusi bioactivi. Cultivarea se realizeaza la temperatura de 28±1°C, mentinuta prin termostatare, barbotare de aer imbogatit cu 7% CO2, si se porneste de la mediul de cultivare specific tulpinii utilizate, prezentat in cele ce urmeaza, intr-un fotobioreactor tubular SARTORIUS 25S de 3 L, prevazut cu sistem reglabil de iluminare compus din lampi fluorescente de 18 W, senzor de temperatura, pH, densitate optica, oxigen dizolvat, termostatare, sistem de barbotare gaz (aer imbogatit cu CO2) in mediul de cultura si sistem de reglaj al pH-ului prin introducere de acid/baza in sistem. Iluminarea se face cu lumina solara (naturala), cu intensitati care ating 800 µE m-2s-1 în timpul amiezii, suplimentata cu lumina cu intensitatea de 160 µE m-2s-1, provenita din lampile cu halogen din dotarea fotobioreactorului, in regim de iluminare compus din cicluri noapte-zi, 12 ore iluminare / 12 ore intuneric. Se asigura monitorizarea zilnica a parametrilor de cultivare (temperatura, pH, densitate optica). Curba de crestere a biomasei microalgale se realizeaza prin masurarea zilnica a densitatii optice a suspensiei microalgale, cu ajutorul unui spectrofotometru UV VIS tip ultra 3600 Rigol, cu dublu fascicul, domeniu lungimi de unda: 190-1100 nm. Concentratia de zer adaugata in mediu pentru aceste experimentari s-a ales astfel incat sa se obtina 5 g/L lactoza in formularea finala a mediului de cultivare. Dupa numai 7 zile de cultivare a *Nannochloris* sp. in mediu imbogatit cu zer, se atinge o reducere a cantitatii de lactoza de aproape 100%, a continutului de azot de pana la 90%, a continutului de fosfor de pana la 65%, si o scadere a consumului chimic de oxigen de pana la 94%. Prezenta lactozei in mediul de cultivare favorizeaza acumularea acizilor grasi nesaturati, in mod deosebit mononesaturati (C18:1) si cu dubla nesaturare (C16:2, C18:2).

- ***FAZA 11 - Optimizarea ME si PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate***

In cadrul fazei 11/2021 s-au optimizat ME și PE pentru cultivarea tulpinilor de ciuperci *Pleurotus* și determinarea efectului sărurilor de Se asupra creșterii, acumulării Se în miceliu și activității enzimatice. În cadrul experimentului de cultivare *Pleurotus* s-a determinat efectul selenitului de sodiu asupra creșterii și procesului de formare a corpilor de fructificare a tulpinii *Pleurotus ostreatus* PK20, acumulării de Se și activităților enzimatice. Substratul a constat din chipsuri de rumeguș presat (compostul), inoculat (însămânțat) cu miceliu Pleurotus ostreatus. Îmbogățirea cu selenit de sodiu (Na_2SeO3) a avut loc la 3 concentrații diferite (20 ppm Se, 100 ppm Se și 200 ppm Se), împreună cu un substrat netratat (martor). Experimentul s-a realizat în triplicat. S-a observat că probele tratate cu 20 ppm Se au avut viteza de inmulțire a miceliului mai mare decât a martorului, următoarele fiind cele tratate cu 100 ppm Se și respectiv cu 200 ppm Se care au avut viteze mai mici decât martorul. La probele tratate cu 200 ppm Se, dezvoltarea miceliului (albirea sacilor) și respectiv apariția corpilor de fructificare au fost semnificativ inhibate. Acest efect este tipic pentru seleniu, compus cu o fereastră fiziologică îngustă, cu răspuns de biostimulare la concentrații reduse și de inhibare la concentrații mai ridicate. Seleniu a avut efect și asupra formei corpilor de fructificare în funcție de concentrație. În timp ce la sacii martor și cei tratați cu 20 ppm Se forma și dimensiunile fructiferilor sunt similari și cât se poate de obișnuiți, odată cu depășirea unor doze mai mari de tratament - 100 ppm Se, 200 ppm Se apar modificări fiziologice.

Pentru a observa efectul seleniului asupra proceselor metabolice ale miceliului în timpul dezvoltării, s-a optimizat experimentul descris în cadrul fazei 8/2020 ce constă în folosirea unui respirometru (Echo instruments) pentru a determina curbele de consum de O_2 și de producție de CO_2 pentru o probă martor și o probă îmbogățită în acest caz cu 100 ppm Se. prezența Se în mediul de creștere inhibă atât consumul de oxigen cât și producerea de dioxid de carbon. Aceste constatări completează observația anterioară referitoare la producția de corpi de fructificare și anume că seleniul încetinește metabolismul ciupercii de la o anumită concentrație în sus.

S-a studiat și influența Se asupra activităților enzimatice ale enzimelor lignolitice și anume asupra lacazei (Lac), ligninperoxidazei (LiP), peroxidazei mangan dependente (MnP) și asupra veratril alcool oxidazei (VAO). Enzimele au

fost extrase într-o soluție tampon acetat de sodiu 0,2 M, pH 5. Activitatea enzimatică a fost raportată la concentrația de proteină extrasă determinată prin metoda Biuret. Concentrația de 20 ppm Se a dus la o creștere semnificativă de 25% a proteinei totale extrase, în schimb ce 100 și 200 ppm nu au avut un efect semnificativ. Seleniu a inhibat activitatea lacazei și a peroxidazei mangan, în special la concentrația 20 ppm. Influența seleniului asupra producerii laccazei este semnificativă pentru fenomenul de hormeză (care determină apariția unor curbe de răspuns bimodale sau în formă de U). Pentru a obține efectul de stimulare este necesară aplicarea constantă a unor doze mici de seleniu. Aceasta se propune a se realiza prin utilizarea nanoparticulelor de seleniu în etapele ulterioare ale proiectului.

- ***FAZA 12 - Optimizarea ME și PE pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată***

In cadrul fazei 12/2021 s-au elaborat ME și PE pentru următoarele activități: (i) Optimizarea reproductibilității obținerii de ingrediente bioactive din substratul epuizat de la cultivarea augmentată cu seleniu a ciupercilor *Pleurotus*; (ii) optimizarea utilizării ingredientele bioactive multifuncționale pentru realizarea de bioproduse biostimulante pentru plante, destinate tratamentului la sămânță, care conțin nanoparticule de seleniu și siliciu, cu efecte reproductibile; (iii) optimizarea PE pentru dezvoltarea de metode de analize prin ICP-OES a conținuturilor de seleniu și siliciu total din bioprodusele realizate.

Realizarea primei subactivități a implicat optimizarea reproductibilității modelelor experimentale pentru: extracția proteinelor, polifenolilor, chitinei, ligninei, celulazei și nanosilicei și a procedurilor experimentale pentru: producerea solvenților eutectici din componente naturale – NaDES și pentru obținerea de chitosan prin de-acetilarea chitinei. Toate aceste ME și PE au fost integrate într-o tehnologie de extracție în cascadă a proteinelor, polifenolilor, ligninei, chitinei, a nanobiosilicei și/sau a celulozei din substratul epuizat de Pleurotus (SPS). În cadrul acestei tehnologii unul din elementele de noutate este utilizarea solvenților eutectici din componente naturale – NaDES.

Un exemplu de optimizare este cea realizată pentru extracția polifenolilor, conform unui plan de experiment programat. Tabelul 1 prezintă rezultatele obținute conform acestui planului experimental de tip ”central composite design”. Pentru a evita extracția simultană a polifenolilor și ligninei care s-a dovedit a avea loc în NaDES, extracția de polifenoli a fost realizată în etanol, utilizând o baie de ultrasunete pentru intensificarea procesului. Ulterior, s-a determinat conținutul de polifenoli totali și activitatea antioxidantă a extractului de polifenoli. Ecuația modelului de optimizare descrie valorile experimentale cu un coeficient R^2 de 0.977. Un astfel de coeficient demonstrează reproductibilitatea modelului experimental optimizat. Activitatea antioxidantă a extractului de polifenoli a fost determinată prin metodele DPPH, ABTS, CUPRAC, FRAP și HAT. În urma testelor, s-a observat că extractul de polifenoli obținut din substratul epuizat de la subcultivarea ciupercilor Pleurotus prezintă o activitate antioxidantă ridicată și reproductibilă.

Chitina a fost deacetilată, iar chitosanul rezultat a fost grefat cu polifenoli pentru a se obține filme pentru tratament sămânță. În urma formulării cu chitosan grefat și ultrasonicare, SiNP se dispersează (Fig. 4D). În aceeași formulare se dispersează și nanoparticulele de seleniu, întrucât chitosanul grefat cu polifenoli este un compus amfifil, care stabilizează nanoparticulele hidrofobe de seleniu. A fost realizat și un experiment pentru a se optimiza realizarea filmelor și depunerea lor pe sămânță. Pentru optimizarea filmului s-a realizat un experiment de optimizare Compoziţii. A fost realizat un experiment pentru optimizarea formării filmului pe fasole mung (Vigna radiata) prin pulverizare a semințelor menținute în strat fludizat. Acest experiment de optimizare a implicat evaluarea caracteristicilor geometrice ale fasolei mung și a implicat un plan factorial. În plantulele de fasole mung tratate cu film care conținea nanoparticule de seleniu și siliciu a fost determinat efectul biostimulant prin determinarea: (i) influenței asupra pompei de protoni radiculare și (ii) a protecției față de stresul oxidativ. Rezultatele obținute demonstrează că bioprodusele obținute au efect de biostimulare a plantelor, efect care este reproductibil.

Optimizarea PE pentru dezvoltarea de metode de analize prin ICP-OES a conținuturilor de seleniu și siliciu total din bioprodusele realizate. In cadrul proiectului au fost în elaborate trei metode de determinare a Se si Si din diverse matrici prin metode diferite de cuantificare utilizand metode adecvate de digestie a probelor, dezvoltate si optimizate in laborator. Pregatirea probelor in vederea cuantificarii a fost realizata diferit si astfel pentru fiecare tip de matrice si element analizat s-a dezvoltat si optimizat cate o metoda de digestie. Metodele de digestie au ținut cont de specificul fiecărui element – volatilitatea seleniului și contaminarea cu siliciu solubil din sticlăria de laborator în cazul siliciului.

ANUL 2022

În cadrul acestui an a fost demonstrată funcţionalitatea modelelor experimentale (ME) și procedurilor experimentale (PE) pentru dezvoltarea unei platforme integrate prin care să se realizeze valorificarea fluxurilor

laterale agro-alimentare în bioproduse cu valoare adăugată mare și potențial ridicat de transfer tehnologic. În cadrul acestei platforme sunt integrate procedee bio(nano)tehnologice care utilizează macro/micromicete și micro-alge. În acest an au fost realizate următoarele faze:

Faza 13 - *Demonstrarea funcționalității ME si PE pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor si zerului.* În cadrul acestei faze au fost realizate experimente care au condus la enunţarea concluziilor prezentate în continuare.

Tulpinile *Trichoderma asperellum* şi *Trichoderma atroviride* au fost investigate și confirmate pentru efectele pe care le produc asupra plantelor crescute în condiţii de seră. Astfel, tulpinile fungice au fost cultivate pe medii de cultură suplimentate cu substrat keratinic (lână de oaie şi pene de găină), iar filtratele lichidelor de cultură, numite hidrolizate proteice (HP), au fost folosite în tratarea răsadurilor de tomate. Hidrolizatele proteice de la *T. asperellum* cultivată pe mediu cu pene au condus la cele mai ridicate valori ale parametrilor de creştere. S-au înregistrat creşteri semnificative, după cum urmează: +292% pentru biomasa plantei; +257% pentru înălţimea plantelor tratate; +30% pentru diametrul plantei; +57% la număr de ramuri; +47% pentru număr de frunze. În cazul tulpinii *T. asperellum*, suplimentarea mediului cu substrat keratinic sub formă de pene a asigurat un aport semnificativ de azot şi carbon ceea ce a condus în final la efecte stimulative importante.

Izolatele de *Cladosporium* au avut un efect benefic asupa plantelor de tomate, îmbunătățind valorile parametrilor de creştere. Hidrolizatele proteice de la izolatul *Cladosporium* T2 cultivat pe mediu suplimentat cu pene a dus la cele mai bune rezultatele în testările în condiții de seră, prezentând astfel potențial ca agent de biostimualare a plantelor.

O cerință cheie pentru utilizarea unui microorganism ca biostimulant pentru plante este de a inhiba creșterea fitopatogenilor. *Paecilomyces lilacinus* a prezentat capacitatea de a produce enzime hidrolitice implicate în inhibarea patogenului, secretă metaboliți secundari utili și solubilizează micronutrienții esențiali, cum ar fi fosforul și zincul. Aplicarea hidrolizatelor proteice a contribuit la creşterea asimilării de azot prin intermediul activităților enzimelor nitrat reductază și glutamin sintetază. Efectul tratamentelor a fost vizibil după patru aplicări, astfel încât activitatea biologică a tulpinii *Paecilomyces lilacinus* asupra plantelor de tomate o recomandă ca agent de biostimulare.

În concluzie, în cadrul etapei 13/2022 au fost îndeplinite obiectivele asumate pentru *demonstrarea funcționalității modelor și procedeelor experimentale pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor*. Tulpinile fungice *Trichoderma asperellum*, *Cladosporium* izolatul T2 și *Paecilomyces lilacinus* din colecția de Microorganisme a INCDCP-ICECHIM au demonstrat calități care le fac utilizabile ca biostimulanți pentru creşterea și dezvoltarea plantelor. Rezultatele încurajatoare obținute în testele desfășurate în condiții de seră pe răsaduri de tomate au confirmat aceste calități și conduc la concluzia că suplimentarea mediului de cultură cu deșeuri keratinice (pene) a asigurat o sursă importantă de carbon, energie și azot ceea ce a ridicat în mod semnificativ potențialul de biostimulare a plantelor exercitat de hidrolizatele proteice.

Indicatori de rezultat pentru etapa 13 pe 2022

1 Procedeu experimental (PE) cu funcționalitate demonstrată, referitor la obîinerea de hidrolizate proteice de la cultivarea unor tulpini fungice selectate (*Trichoderma, Cladosporium si Paecilomyces*) pe medii cu substraturi keratinice (pene) în vederea stimulării creşterii și dezvoltării plantelor.

1 Tehnologie TRL 4. *Tehnologie de laborator* în vederea valorificării fluxurilor laterale agro-alimentare în bioproduse cu valoare adăugată mare pentru obținerea de biostimulanți ai plantelor (Fig. 1). Fazele tehnologiei de laborator pentru valorificarea deșurilor keratinice (pene de găină de la ferme avicole) sunt următoarele: pregătirea veselei și accesoriilor necesare pentru cultivarea microbiană în condiții de temperatură și agitare controlate (sterilizare vase, dopuri, anse, verificare aparatură Heidolph); pregătire material biologic (repicare tulpini; preparare inocul); obținere și pregătire substrat keratinic (colectare pene, curățare, dezinfectare, tăiere la dimensiunea dorită, sterilizare, cântărire); preparare mediu mineral bazal de cultivare (cântărire reactivi, preparare soluție minerală, verificare pH, repartizare în baloane, sterilizare); inocularea mediului mineral bazal suplimentat cu substrat keratinic (pene); incubare pe platforme cu agitare orbitală și temperatură controlată; obținerea hidrolizatelor proteice (HP), la expirarea perioadei de incubare, prin filtrarea lichiului de cultură prin filtru steril de 0.2 um; pregătire ghivece cu substrat nutritiv de creştere; plantarea semințelor în ghivece; creşterea plantelor în condiții controlate de temperatură și lumină, ciclu zi/noapte; aplicarea tratamentelor cu HP la sol, la interval de 7 zile; măsurarea parametrilor de creştere (înălțime și diametru plantă, număr de frunze și ramuri , nivel de clorofilă etc).

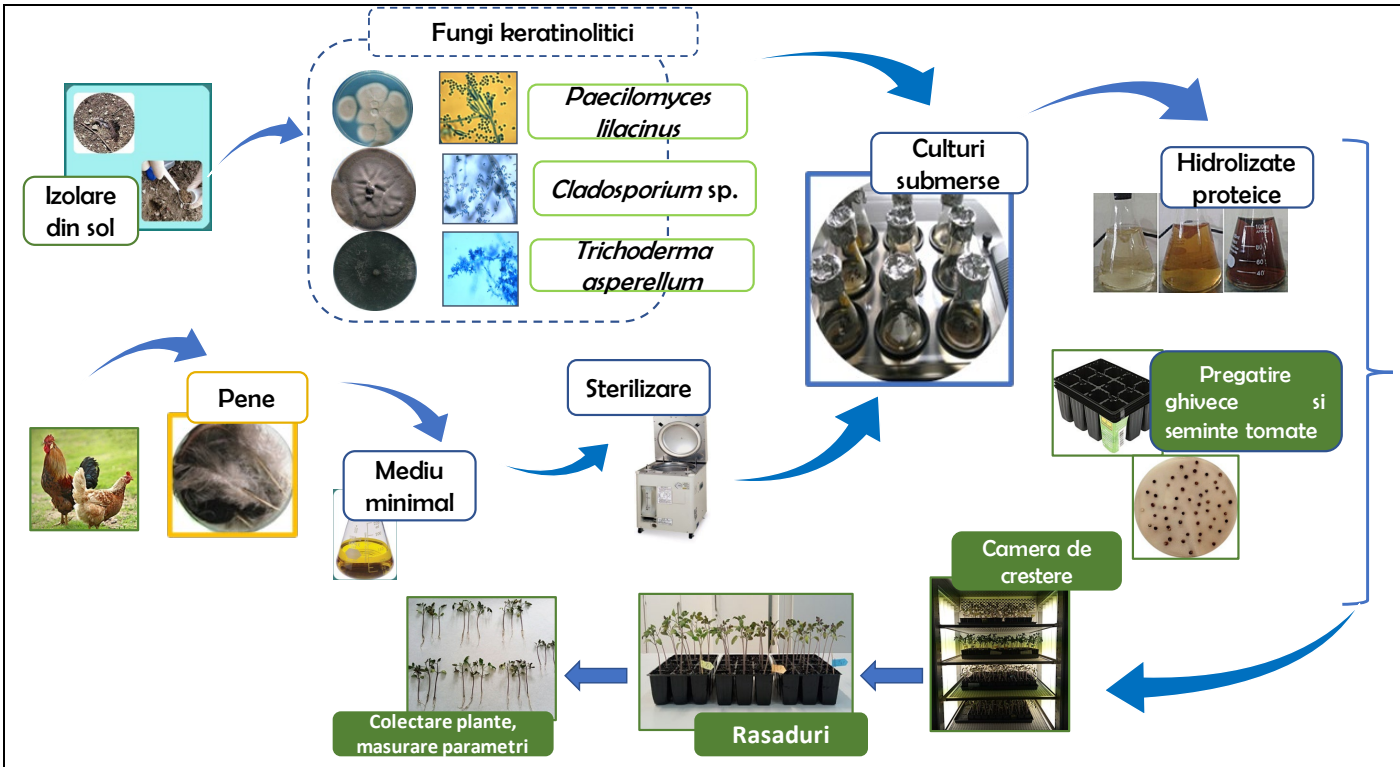


Fig. 1. Reprezentare schematică a etapelor tehnologiei de laborator pentru obținerea de hidrolizate proteice de la cultivarea de tulpini fungice selectate pe medii cu substraturi keratinice (pene) în vederea stimulării creşterii plantelor

De asemenea s-a realizat *demonstrarea funcționalității modelelor şi procedeelor experimentale pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a zerului.* În această etapă au fost continuate cercetările privind capacitatea tulpinilor de *Trichoderma* de a secreta enzime hidrolitice, respectiv celulaze și protease, prin cultivare pe medii cu zer. S-a urmărit demonstrarea funcționalității tehnologiei pentru alte tulpini de *Trichoderma* și reproductibilitatea datelor inclusiv la cantități mai mari. Izolatele de *Trichoderma* au fost cultivate pe mediu lichid cu sursă de carbon reprezentată de zer, timp de 3 săptămâni. Au fost selectate 7 tulpini de *Trichoderma* din colecția ICECHIM și anume: *Trichoderma harzianum* Rifai, anamorph - ATCC 60850 (1); *Trichoderma koningii* Oudemans - ATCC 26113 (2); *Hypocrea rufa (Trichoderma viride)* MUCL 31470 (3)*; Trichoderma asperellum* T50 (4); *Trichoderma* sp. T57 (5); *Trichoderma atrobrunneum* CBS 548.92 (6) și *Trichoderma asperellum* T36 (7).

Zerul a indus activitate proteazică și celulazică în toate tulpinile testate, dar în proporții diferite, activitatea cea mai mare prezentând *T. hazianum*, *T. koningii* și *H. rufa*, cu rezultat neclar pentru *Trichoderma* T50.

Rezultatele obținute au dus la demonstrarea funcționalității la nivel de laborator (TRL4) a *Micotehnologiei pentru valorificare zer*.

Faza 14 - *Demonstrarea funcționalității modelelor experimentale (ME) si procedeelor experimentale (PE) pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată - valorificarea zerului obținut ca produs secundar din industria lactatelor*, a constat în determinarea reproductibilității capacității de valorificare a zerului prin fotosinteză microalgală dirijată. Mai jos sunt prezentate principalele rezultate reproductibile obținute. Cultivarea tulpinilor microalgale Nannochloris sp. si *Porphyridium purpureum* a fost studiată în regim discontinuu inchis și respectiv deschis, utilizând mediu de cultivare îmbogățit în zer, calculat la concentrații de lactoză în mediu de 2,5 g/L. Pentru sistemul închis s-a utilizat un fotobioreactor închis (*PBR*), cu capacitate 3 L, prevăzut cu sistem de iluminare continuă, iar pentru sistemul deschis s-a utilizat un acvariu (*Acv*) cu o capacitate de 3 L cu iluminare naturală noapte/zi.

În cadrul experimentelor efectuate s-a putut observa o capacitate de epurare ridicată în cazul sistemului închis, pentru ambele tipuri de specii microalgale, indiferent de tipul de contaminant analizat, însă în cazul sistemului deschis a fost necesară o perioadă de cultivare dublă pentru a se atinge rezultate similare celor obținute în cazul cultivării într-un sistem închis. La încheierea perioadei de creştere, prin analiza mediul de cultivare, în ceea ce privește conținutul de lactoză, s-a observat o reducere totală a concentrație de lactoză, indiferent de sistemul de cultivare utilizat și de tulpina microalgală.

Prin analiza productivității în biomasa microalgală, pentru specia *Nannochloris* sp. se constată că productivitatea este de 4 ori mai mare în cazul utilizării sistemului închis (~2 g/L), față de sistemul deschis, fără agitare mecanică și iluminare continuă (~0,5 g/L). Cu toate acestea, în ceea ce privește Compoziţia chimică a biomasei microalgală, nu există diferențe semnificative între cele două sisteme de cultivare. Diferențele se pot observa în cazul sintetizării de carotenoizi, care este influențată pozitiv de stresul provocat prin iluminarea continuă. Pentru biomasa cultivată în sistem deschis, se poate observa o creşte a concentrației de total clorofile cu aproximativ 10 %, și respectiv o dublare a ponderii de clorofila b în amestec.

Tabelul 1. Conținut de ulei și distribuția acizilor grași pentru specia *Nannochloris sp*.

	PBR	**Acv**
Proba	**L2,5**	**L2,5**
Conținut de fracţie lipidică (%w/w)	12,77	9,58
Conținut de ulei (% w/w)	4,43	3,83
PROPORȚIA DE ACIZI GRAȘI		
Palmitic acid (C16:0)	15,1	15,15
Palmitoleic acid (C16:1, n-9)	2,38	2,49
7,10, Hexadecadienoic acid (C16:2 n-7,10)	16,77	11,55
7,10,13 Hexadecatrienoic acid (C16:3)	6,83	9,71
Stearic acid (C18:0)	0,55	0,32
Oleic acid (C18:1, n-9)	7,28	5,26
Oleic acid (C18:1, n-11)	2,95	4,73
Linoleic acid (C18:2, n-9,12)	11,66	10,06
Linoleic acid (C18:2, n-10,12)	18,63	13,1
Linolenic acid (C18:3)	17,85	27,63

În *Tabelul 1*, este prezentat conținutul de ulei obținut pentru probele de biomasă, obținute prin cultivarea în sistem închis, respectiv sistem deschis. Se poate observa o scădere a conținutului de fracție lipidică, respectiv ulei, pentru proba cultivată în sistemul deschis, față de cea cultivată în sistem închis. Cu toate aceastea, se poate observa o creştere semnificativă a conținutului de acizi grași polinesaturați pentru proba de ulei cultivată în sistemul deschis.

Prin analiza productivității în biomasa microalgală, pentru specia *Porphyridium purpureum* se constată că productivitatea este de 3,7 ori mai mare în cazul utilizării sistemului închis (~ 1,56 g/L), față de sistemul deschis, fără agitare mecanică și iluminare continuă (~0,42 g/L). Cu toate acestea, în ceea ce privește Compoziţia chimică a biomasei microalgală, nu există diferențe semnificative între cele două sisteme de cultivare, însă se pot observa diferențe în ceea privește concentrația acestora. Astfel, s-a observat o creştere a concentrației de ficoeritrină cu aproximativ 20% în cazul cultivării în sistem deschis, și respectiv o dublare a concentrației de carotenoizi în cazul cultivării în sistem închis. În ceea ce privește concentrația de total clorofilă și respectiv ficocianină nu au fost observate diferențe semnificative între cele două sisteme de cultivare.

Tabelul 2 prezintă conținutul ulei obținut pentru probele de biomasă de *Porphyridium purpureum*, obținute prin cultivarea în sistem închis, respectiv sistem deschis. În acest caz, conținutul de ulei este mai mare pentru proba de biomasă cultivată în regim deschis decât pentru proba de biomasă cultivată în regim inchis.

Tabelul 2. Conținut de ulei și distribuția acizilor grași pentru specia *Porphyridium purpureum*.

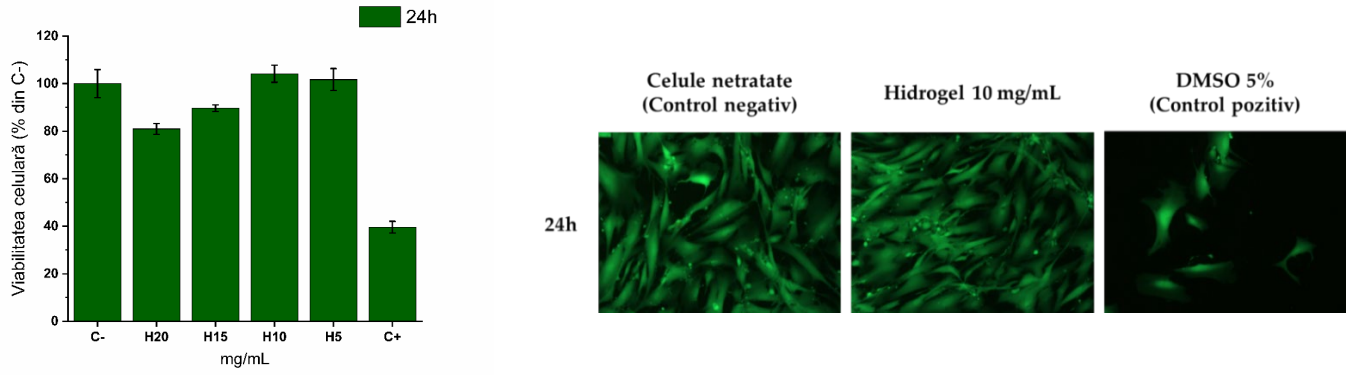
	PBR	**Acv**
Proba	**L2,5**	**L2,5**
Conținut de fracţie lipidică (%w/w)	3,44	4,45
Conținut de ulei (% w/w)	2,01	1,5
PROPORȚIA DE ACIZI GRAȘI		
Palmitic acid (C16:0)	77,62	48,75
Palmitoleic acid (C16:1, n-9)	7,02	10,38
7,10, Hexadecadienoic acid (C16:2 n-7,10)	-	-
7,10,13 Hexadecatrienoic acid (C16:3)	-	-
Stearic acid (C18:0)	6,67	10,63

Oleic acid (C18:1, n-9)	3,33	2,04
Oleic acid (C18:1, n-11)	5,36	28,2
Linoleic acid (C18:2, n-9,12)	-	-
Linoleic acid (C18:2, n-10,12)	-	-
Linolenic acid (C18:3)	-	-

În ceea ce privește distribuția de acizi grași se observă creșterea procentului de acizi cu catena mai lungă (C18), mononesaturați, în cazul probei cultivate în sistem deschis, raportat la sistemul închis unde este predominant C16:0. S-a obținut astfel o *tehnologie cu funcționalitate demonstrată la nivel de laborator (TRL4)* de *valorificare a zerului prin fotosinteza microalgală dirijată*.

Faza 15 - *Demonstrarea funcționalității ME și PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate*, s-a continuat în etapa I cultivarea tulpinilor de ciuperci *Pleurotus ostreatus* și determinarea efectului seleniului (Se) în ce privește extracția în cascadă a proteinelor, polifenolilor, chitinei, celulozei și nanoparticulelor de siliciu (SiNPs) din ciupercile *Pleurotus* cultivate și din substratul epuizat rezultat din acestea, inclusiv din culturile augmentate cu seleniu. De asemenea s-a realizat extracție de SiNPs biogene și din pleavă de orez. În partea a II-a a fazei biocompușii obținuți au fost testați din punct de vedere al citocompatibilității și formulați în hidrogeluri, filme și alte compoziții pentru dispozitive medicale, suplimente nutritive și biostimulanți pentru plante. Tot în cadrul acestei faze s-a demonstrat funcționalitatea unei platforme tehnologice integrate de conversie în cascadă a biomasei lignocelulozice în alimente funcționale și bioproduse. Extracțiile au fost realizate în mai multe replicate pentru a se demonstra reproductibilitatea rezultatelor. Au fost incluse și enzime produse de tulpini de *Trichoderma* crescute pe sub-produse generate în bioeconomie pentru destructurare lignoceluloză. Proteinele extrase au fost cuantificate prin metoda Biuret și concentrate prin membrane de ultrafiltrare. Polifenolii au fost extrași în 50% etanol, au fost cuantificați prin metoda Folin-Ciocalteu și s-a determinata activitatea antioxidantă prin metodele DPPH, FRAP, PFRAP și CUPRAC. Rezultatele obținute au fost reproductibile. Pentru stabilirea și validarea bioactivității ingredientelor bioactive și bioproduselor formulate (pelicule filmogene, hidrogeluri), s-au realizat teste de citocompatibilitate pe celule mamaliene (testul MTT/CCK și microscopie de fluorescență – testul Live/Dead) și activități antimicrobiene. Ingredientele și formulările au dovedit o citocompatibilitate ridicată (Fig. 2), iar formulările finale au avut și activitate antimicrobiană ridicată și reproductibilă datorită unor ingrediente precum chitosanul și polifenolii.

Rezultatele obținute au dus la dezvoltarea unei *tehnologii cu funcționalitate demonstrată la nivel de laborator (TRL4) de integrare a platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate.*



(A) **(B)**

Fig. 2. **(A)** Evaluarea viabilității celulare (% din controlul negativ C-) în urma tratamentului cu diferite doze de hidrogel după 24h incubare. H20, H15, H10, H5 – 20, 15, 10 și respectiv 5 mg/mL hidrogel pe bază de chitosan fungal; C+ - control pozitiv (test CCK-8). **(B)** Aspectul celulelor în urma tratamentului cu 10 mg/mL hidrogel pe bază de chitosan fungal în comparație cu controlul negativ și controlul de citotoxicitate.

Faza 16 - *Demonstrarea funcționalității ME și PE pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată.* În cadrul acestei faze au fost validate următoarele metode: metodă de determinare seleniu (Se) prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-

OES) cuplat cu sistem de generare a hidrurilor (Multimode Sample Introduction System-MSIS) din probe de substrat și fructifer; metodă de determinare Se prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES) cuplat cu sistem de generare a hidrurilor (Multimode Sample Introduction System-MSIS) din probe de nanoparticule de seleniu, diatomită cu nanoparticule de seleniu, diatomită cu nanoparticule de seleniu și chitosan, diatomită; metodă de determinare siliciu (Si) prin metodă de spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES) din probe de diatomită cu nanoparticule de seleniu, diatomită cu nanoparticule de seleniu și chitosan, diatomită. În plus față de etapa de optimizare din 2021, a mai fost dezvoltată o metodă cu analizorul C, H, N și O FlashSmart pentru determinarea conținutului de azot total din fertilizanți organici, organo-minerali. Validarea metodei s-a realizat prin următorii parametrii investigați: liniaritate, repetabilitate și justețe (grad de recuperare). De asemenea s-au mai dezvoltat o serie de metode: metodă de screening de înalt randament și analiză semi-cantitativă a activității proteazice, metodă MTT pentru evidențiere activitate metabolică la semințe Mung, metodă de cuantificare putere pompă de protoni, metodă de cuantificare NBT prin analiză de imagine. Aceste metode sunt în curs de validare.

Activitățile PN 19.23.01.01 au fost finanțate în totalitate, astfel că au fost finalizate toate cele 16 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.01.02. Evaluare holostică şi durabilă a procesului de crestere dirijată a microalgelor şi valorificarea inteligentă a acestora

ANUL 2019

FAZA 1 - Identificarea si caracterizarea consortiilor microalge/bacterii si influenta acestora asupra procesului de crestere a biomasei microalgale in sisteme deschise.

Consortiile microalge-bacterii au fost formate prin cultivarea microalgelor pe digestat lichid provenit de la productia biogazului.

In cazul utilizarii sistemelor microalgale pentru reducerea impurificatorilor din digestatul lichid rezultat din instalatiile de biogaz se impun cercetari referitoare la cresterea tulpinilor in simbioza cu alte tipuri de microorganism existente in digestatul lichid, in functie de structura substaratului organic implicat in digestia anaeroba. Simbioza microalgae-bacterii poate fi cooperativa, prin schimb de metaboliti, rezultand o crestere globala a biomasei microalgale, respectiv o indepartare eficienta a nutrientilor, dar si competitiva, conducand la dezvoltarea necontrolata a bacteriilor, la reducerea accesibilitatii luminii si scaderea productiei de biomasa microalgala si a acumularii de molecule de mare valoare (carotenoide, acizi grasi) a caror izolare si purificare devine mult mai scumpa. Relatia sinergica dintre alge si bacterii sta la baza reducerii eficiente a contaminantilor, cu aplicatii potentiale derivate din aceasta interactiune (imbunatatirea productivitatii, calitatii si recoltarii biomasei microalgale, producerea de energie, tratarea digestatului lichid) dar controlul acestei interactiuni este imperios necesar.

FAZA 2 - Experimentari de optimizare a productiei de biomasa microalgala prin aplicarea unor factori fizico-chimici de stres in procesul de cultivare.

Pentru atingerea obiectivului de optimizare a productiei de biomasa microalgala prin aplicarea unor factori fizico-chimici de stres in procesul de cultivare se impun cercetari privind tipul de factori de stres care, aplicati culturilor microalgale, produc efecte benefice in ceea ce priveste productivitatea in biomasa. Prin utilizarea digestatului lichid rezultat ca flux secundar din procesul de productie a biogazului, flux bogat in azot si fosfor, nutrienti esentiali pentru cresterea microalgelor, acestea sunt stimulate in directia cresterii productivitatii in biomasa. Digestatul lichid contine mai mult azot si fosfor decat au microalgele nevoie pentru a creste, iar atat timp cat nutrientii din mediul de crestere nu sunt epuizati, microalgele pot creste in continuare pana la epuizarea nutrientilor. Efect benefic asupra cresterii productivitatii biomasei microalgale il are si aplicarea radiatiei laser in procesul de cultivare, la lungimi de unda potrivite, selectate prin realizare de experimentari.

ANUL 2020

FAZA 3 - Optimizarea tehnicilor de concentrare si sedimentare a biomasei microalgale prin procedee fizice si biochimice.

Pentru atingerea acestui obiectiv, s-a realizat studierea procedeului de recoltare a biomasei microalgale folosind curent electric, prin procesul de electrocoagulare/floculare si de asemenea folosind biofloculanti, de exemplu chitosanul.

Cunoasterea precisa a mecanismelor de interactiune celula-celula este importanta pentru dezvoltarea din punct de vedere energetic si economic, a procesului de cultivare a microalgelor. In cadrul acestui proiect se propune bio-

floculareа ca metoda pentru concentrarea biomasei microalgale in vederea recoltarii acesteia. Aceasta metoda prezinta avantajul aplicabilitatii la multiple specii microalgale si nu afecteaza integritatea culturilor microalgale. De asemenea, in aceasta faza de desfasurare a proiectului s-a avut in vedere studierea procesului de concentrare a microalgelor prin procesul de electrocoagulare/floculare folosind o sursa de curent electric, iar aceasta metoda de recoltare a fost aplicata si pentru conditionarea digestatului lichid obtinut din procesul de obtinere a biogazului, ca flux secundar, cu potential de a fi utilizat ca mediu pentru cultivarea microalgelor, fiind bogat in nutrienti, precum carbon, azot si fosfor.

A treia faza a proiectului si-a propus identificarea si studierea tehnicilor alternative de concentrare, sedimentare si pretratament a biomasei.

Una din cauzele principalele pentru care productia la scara mare a biomasei microalgale prezinta un cost atat de ridicat este consumul mare energetic necesar recoltarii acesteia si operarea unor volume foarte mari de lichid. Din acest motiv, cercetari intense sunt concentrate in directia dezvoltarii de tehnici alternative de concentrare si sedimentare, care sa faca posibila reducerea costului acestui proces, si implicit al costului produselor obtinute din biomasa microalgala.

Concentrarea si sedimentarea biomasei microalgale contribuie serios la costurile totale ale productiei de biomasa microalgala, reprezentand un procent de 20-30% din totalul costurilor. Pretul si consumul energetic ridicat sunt cauzate de gradul de dilutie al solutiilor microalgale, volumele mari ce trebuie procesate si dimensiunile mici ale celulelor microalgale.

Strategiile curente de recoltare sunt bazate pe metode mecanice, electrice, biologice si chimice. Procedeele mecanice includ centrifugarea, filtrarea, sedimentarea, flotatia, utilizarea membranelor. Metodele chimice se refera la utilizarea floculantilor chimici organici sau anorganici, electroliti sau polimeri sintetici. Floculantii organici ofera avantaje in ceea ce priveste sensibilitate redusa la pH, natura non-toxica si gama larga de aplicatii. Chitosanul este un floculant natural utilizat in general la tratarea apelor reziduale pentru separarea solidelor aflate in suspensie. Costul redus si natura non-toxica l-au facut sa fie unul din floculantii preferati pentru biotehnologiile bazate pe microalge. Pe de alta parte, productia la scara mare a biomasei microalgale, ca de exemplu pentru biodiesel, va face utilizarea chitosanului sa devina un lux avand in vedere cerinta de cantitati mai mari decat in cazul altor chimicale.

Metodele electrice sunt bazate pe electroforeza celulelor microalgale, prezenta sarcinii negative la suprafata celulelor microalgale; acestea pot fi concentrate prin asezarea intr-un camp electric. Electrofloculareа este una dintre metodele de concentrare a biomasei microalgale in vederea facilitarii recoltarii acesteia. Electrocoagularea și electrofloculareа constau în coagularea sau floculareа poluanților, printr-o electroliză cu anod metalic consumabil din aluminiu sau din fier.

In cadrul acestui proiect se propune bio-floculareа ca metoda pentru concentrarea biomasei microalgale in vederea recoltarii acesteia. Aceasta metoda prezinta avantajul aplicabilitatii la multiple specii microalgale si nu afecteaza integritatea culturilor microalgale. Metodele de bio-floculare au la baza floculareа indusa de compusi polimerici extracelulari precum polizaharide sau proteine, produse de microalge sau de alte micro-organisme. Bio-floculantii potriviti pentru recoltarea biomasei microalgale se impart in: biofloculanti de origine vegetala, bio-floculanti microbiali, biofloculanti pe baza de consortii microalge/fungi si autofloculanti.

Unul din mecanismele posibile de floculare cu produsi vegetali este dat de imbogatirea matricii extracelulare a microalgelor verzi cu diverse tipuri de zaharuri, polizaharide si derivatii acestora, precum ramnoza, acizi uronici, glucoza, xiloza, galactoza, manoza, celuloza, pectina. Prezenta gruparilor functionale precum carboxil, sulfat, amino sau alte grupari cu sarcina negativa in matricea extracelulara imprima o incarcare totala negativa a suprafata microalgelor. Un astfel de produs vegetal ce urmeaza a fi investigat in cadrul acestui proiect este pudra rezultata din seminte macinate de Strychnos potatorum care contin stricnina.

Bio-floculareа microbiala a microalgelor este provocata de biopolimeri secretati, in special exo-polizaharide sau acizi γ-glutamici. Floculantii produsi in acest mod reprezinta o alternativa eficienta din punct de vedere al costurilor procesului de recoltare, mediul de cultura putand fi reutilizat fara operatii aditionale de tratament. Mecanismul bio-floculariі microbiale este foarte putin inteles, dar merita cercetari mai intense. Bio-agregarea bacteriala este un fenomen natural adesea observat in procesul de cultivare al microalgelor in laborator. Agregarea microalgelor de catre bacterii poate fi declansata de catre bacterii poate fi declansata de catre polizaharide sau proteinele produse de catre bacterii, dar o astfel de agregare a fost de asemenea raportata ca avand loc prin atasarea directa intre bacterii si microalge. In cel de-al doilea caz, interactiunile ionice sunt descrise ca fiind mecanismul dominant al interactiunii. Suprafata celulelor algale, contine grupari functionale ionizabile, care pot deveni protonate sau deprotonate in functie de valoarea pH-ului si, prin urmare, poate crea sarcina de suprafata. Floculareа celulelor

microalgale poate fi imbunatatita prin interactiuni electrostatice dezvoltate prin variatia unei astfel de suprafete incarcate.

ANUL 2021

- ***FAZA 4 - Metode de pretratament al biomasei microalgale in scopul imbunatatirii randamentului procesului de extractie a moleculelor de interes***

Obiectivul fazei 4/2021 a fost atins prin realizarea procesului de extractie a compusilor bioactivi din biomasa microalgala utilizand ca metoda de pretratament al biomasei microalgale ultrasunetele si compararea eficientei acestei metode cu metodele conventionale de extractie a compusilor de interes. Tulpinile microalgale utilizate pentru aceste experimentari au fost *Chlorella vulgaris* si *Porphiridium purpureum*. S-a realizat analiza compusilor de interes obtinuti prin fiecare procedeu de extractie (antioxidanti, pigmenti, ficobiliproteine etc.).

Intensificarea procesului de extractie a compusilor bioactivi din biomasa microalgala utilizand ultrasunetele: Extractia asistata cu ultrasunete se bazeaza pe efectele cavitatiei acustice, ce consta in formarea si disparitia unor bule de gaz sau vapori ca urmare a producerii de zone de presiune joasa si ridicata in urma parcurgerii mediului lichid de catre undele mecanice ale ultrasunetelor. Propagarea undelor ultrasonice asigura o penetrare mai mare a solventului in matricea probei, crescand contactul dintre proba si solvent, imbunatatind transferul de masa, si in cazul utilizarii unor puteri de ultrasunete ridicate, poate duce la ruperea peretilor celulari biologici. Aceasta tehnica permite efectuarea de extractii simultane, utilizarea cantitatilor mici de solvent, reducerea timpilor de lucru si cresterea randamentului si a calitatii extractului, insa ridica probleme cand se doreste ridicarea la scara, ca urmare a adancimii de penetrare reduse a ultrasunetelor.

In cazul compusilor bioactivi extrasi din biomasa microalgala, nu poate fi realizata o etapa independenta de pretratament utilizand ultrasunetele, deoarece acest pretratament se realizeaza numai suspendand pulberea de biomasa microalgala uscata intr-un solvent, fie el si apa, iar in acest caz deja incepe procesul de extractie, odata cu imersarea biomasei in solvent. Astfel, tinand cont de acest aspect, s-a optat pentru realizarea extractiei asistate de ultrasunete a compusilor bioactivi din biomasa microalgala.

Aparatul utilizat pentru realizarea procesului de extractie asistata de ultrasunete a compusilor bioactivi este Baia de ultrasunete ELMA Transsonic T420 cu frecventa de 35 kHz. Extractia a fost realizata in fiole de centrifuga, pentru a usura procesul de extractie succesiva cu solvent in scopul minimizarii pierderilor aparute la transferul probelor.

Pentru intensificarea procesului de extractie a fost propusa o procedura in care aplicarea ultrasunetelor a fost realizata utilizand o baie de ultrasunete cu program de lucru reglabil. Biomasa microalgala a fost cantarita in fiole de centrifuga cu un volum de 10 mL, ce au putut fi fixate in baia de ultrasunete. Au fost propusi 3 timpi de extractie diferiti pentru procesul asistat de ultrasunete, si anume 5, 10 si respectiv 15 de minute.

A fost optimizata metoda de extractie asistata de ultrasunete a compusilor bioactivi din biomasa microalgala si se va urmari in continuare aplicarea acestor procedee si pentru alte tulpini microalgale.

Propunerile pentru continuarea cercetarilor constau in derularea de experimentari pentru a determina comportamentul altor tulpini microalgale la acest tip, pentru a putea evidentia eficienta si versatilitatea acestui proces de extractie. De asemenea, se urmareste realizarea experimentarilor utilizand extractia asistata de microunde, pentru a putea compara cele doua metode si a determina cele mai bune conditii de realizare a procesului, atat prin maximizarea eficientei procesului si minimizarea costurilor necesare implicate cat si prin verificarea efectului pe care aceste procedee il au asupra calitatii compusilor extrasi, pentru ca acestia sa nu fie degradati in procesul de extractie.

Activităţile PN 19.23.01.02 au fost finanţate parţial, astfel că au fost finalizate doar 4 din cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.01.03. Biostimulanți pentru plante pe bază de extracte vegetale – NeXT-STIM

ANUL 2019

- **FAZA 1 - Obținerea unui biohidrogel multifuncțional imprimat molecular, selectiv pentru florotaninuri**

In această perioadă au fost desfășurate activități pentru: (*i*) obtinerea și caracterizarea analitică a unui hidrogel multifunctional imprimat molecular, selectiv pentru polifenoli și în special florotaninuri; (ii) dezvoltarea metodelor de testare necesare pentru separarea selectivă și concentrarea ingredientelor active.

Structura (bio)hidrogelului a fost realizată pe baza de nanoceluloza bacteriana si chitosan, nanoceluloza bacteriana fiind obtinuta de grupul nostru prin purificare mecano-chimica si microfluidizare la 1300 bar a peliculelor celulozice rezultate ca produs secundar la fermentarea ceaiului Kombucha. Nanoceluloza bacteriana are proprietăți specifice care rezidă din particularitățile procesului de biosinteză condus de un consortiu simbiotic de bacterii si

drojdii (SCOBY - symbiotic culture of bacteria and yeast), cum ar fi biocompatibilitate, hidrofilie foarte ridicata >99%, flexibilitate, transparență, rezistență mecanică ridicată și stabilitate chimică, structura nanofibrilara, suprafață specifica mare.

Pentru separarea selectivă și concentrarea concomitentă a ingredientelor active au fost dezvoltate următoarele metode de (bio)testare a extractelor vegetale: analiza activității antioxidante; analiza activtății de inducere a amilazei în endospermul de orz (biotest pentru activiatea giberelincă); analiza protecției plantulelor față de stresul salin și analiza inducerii pompei radiculare. Biotestele au fost cuplate cu tehnici de analiză cromatografică, analiza HP-TLC (pe sistemul de cromatografie de înaltă performanță Camag) și HPLC (pe un sistem HPLC Dionex Ultimate cu software upgradat Chromeleone 6.0).

Activităţile PN 19.23.01.03 au fost finanţate parţial, astfel că a fost finalizată doar 1 din cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

Obiectiv 2. Realizarea de materiale polimerice inteligente

PN 19.23.02.01. Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative - MAT-INNOVA

ANUL 2019

Proiectul **Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative «MAT-INNOVA»**, face parte din Obiectivul 2: Realizarea de materiale polimerice inteligente al programului Nucleu Chem-Ergent nr. 23N/11.02.2019 şi îşi propune dezvoltarea ecoeficientă de materiale inteligente, nanocompozite şi compuşi cu utilizări dirijate, prin deschiderea de noi direcţii de cercetare într-unul dintre domeniile principale ale Strategiei de Dezvoltare a Intitutuilui, şi anume Materiale Avansate. Această acţiune va fi posibilă prin îndeplinirea celor **4 obiective generale** ale proiectului propus:

- **O1**. Prepararea unor materiale inteligente compatibile cu imprimarea 4D;
- **O2**. Prepararea unor materiale senzitive pentru detecţia substanţelor psihotrope;
- **O3**. Sinteza şi caracterizarea unor materiale avansate pentru stocare de energie;
- **O4**. Prepararea unor biocompozite pe bază de subproduse agricole şi polimeri biodegradabili pentru injecţie şi termoformare.

FAZA 1 – Modele experimentale pentru realizarea de noi materiale inteligente pentru aplicaţii inovative

S-au identificat tipurile de materiale polimerice inteligente cunoscute în prezent și s-au elaborat conceptele de bază care stau la baza elaborării unor astfel de materiale. S-a analizat compatibilitatea materialelor inteligente cu imprimanta 4D și s-au identificat tipuri de procedee specifice imprimării 4D a materialelor inteligente. Toate aplicațiile materialelor inteligente sunt în continuă expansiune. S-au elaborat metode experimentale pentru elaborarea unor materiale inteligente de interes practic. Principalele etape sunt: identificarea aplicației de interes practic, identificarea proprietăților impuse produsului finit realizat din noile materiale inteligente, realizarea materialului polimeric multifazic prin tehnici de topitură, programarea memoriei și programarea recuperării memoriei, obținerea filamentelor, imprimarea 4D. Pentru realizarea lucrărilor specifice fazei s-au consultat 275 de indicații bibliografice.

FAZA 2 - Sinteza preliminara a filmelor de polimeri si respectiv a particulelor neimprentate dopate cu substante conductive

Obiectivul celei de a doua faze a proiectului are la baza sinteza preliminara a filmelor de polimeri si respectiv a particulelor neimprentate dopate cu substante conductive. Aceasta faza a proiectului consta in studii de preparare a filmelor neimprentate si respectiv a particulelor neimprentate dopate cu substante electro-conductive. In urma acestor studii se vor stabili conditiile optime de reactie si modul de depunere a filmelor NIP, dar si conditiile de reactie pentru obtinerea microparticulelor ce urmeaza a fi inglobate in pasta de carbon. In functie de rezultatele obtinute in urma sintezelor filmelor si particulelor neimprentate, se vor realiza filmele si respectiv particulele imprentate, in vederea utilizarii in detectia electrochimica a substantelor psihotrope.

În scopul de a realiza obiectivul fazei, a fost avută în vedere realizarea următoarelor activităţi: Studiu de preparare a stratului de NIP dopat cu substante conductive pe substrat de sticla. Caracterizare fizico-chimica, Studiu de preparare a particulelor NIP dopat cu substante conductive in vederea realizarii amestecului cu pasta de carbon, Caracterizare fizico-chimica, Diseminarea rezultatelor.

FAZA 3 - Sinteza si caracterizarea materialelor cu schimbate de faza PEG-silice, pe bază de polietilen glicoli (PEGs) şi (3-isocianatopropil) trietoxisilan (NCOTEOS) a proiectului „Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii

inovative «MAT-INNOVA»" constă în efectuarea unor studii preliminare privind obţinerea de materiale inovative, cu bune proprietăţi de stocare de energie termică şi cu formă stabilizată. Aceasta fază corespunde primei etape din cadrul obiectivul general O3 - „Sinteza si caracterizarea unor materiale avansate pentru stocare de energie" al proiectului «MAT-INNOVA». Soluţiile obiectivului O3 al proiectului constau în obţinerea de noi produse hibride cu schimbare de fază (PCMs) ce pot fi integrate în elemente de construcţie pentru clădiri ecologice cu impact pozitiv asupra economisirii de energie primară (energie costisitoare), reducerii cheltuielilor de întreţinere (aspect economic) şi creşterii confortului termic al locuitorilor (probleme de mediu).

Pentru realizarea obiectivului fazei a fost prevăzută efectuarea următoarelor activităţi: Funcţionalizarea polietilen glicolilor (PEGs) cu mase moleculare mari, cu un derivat de precursor de silice - (3-isocianatopropil) trietoxisilan (NCOTEOS); Monitorizarea eficienţei de cuplare covalentă a diferiţilor PEGs cu NCOTEOS și evaluarea proprietăţilor termofizice ale materialelor cu schimbare de fază obţinute. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor hibride PEG-silice.

FAZA 4 - Proiectarea unor biocompozite pe bază de subproduse agricole şi polimeri biodegradabili

În această primă etapă s-a urmărit realizarea unor studii preliminare privind elaborarea unor sisteme de tip materiale cu tranziţie de fază (phase changing materials-PCM), cu potenţiale aplicaţii in stocarea pasivă de energie termică. Prin urmare, s-a încercat stabilizarea / încorporarea componentul PEG în diferite matrici, pentru a preveni curgerea şi solubilizarea acestuia, conservând, în acelaşi timp, capacitatea lui de stocare a energiei termice. Abordarea proiectului privind aceste probleme constă în legarea covalentă a unei fracţii de lanţuri PEG în reţeaua de silice, formându-se aşa numitele sisteme hibride PEG-silice.

ANUL 2020

Obiectivul general ***O2.Prepararea unor materiale senzitive pentru detectia substantelor psihotrope***, are ca scop final *dezvoltarea unui senzor, pe baza de polimeri imprentati molecular, pentru detectia electrochimica a substantelor psihotrope (metamfetamina, efedrina si LSD - acid lisergicdietilamid*).

FAZA 5 – Prepararea si depunerea stratului de MIP/NIP grefat si depus pe electrozi serigrafiati pe baza de carbon*.*

Obiectivul fazei consta in sinteza filmelor MIP şi NIP, dopate cu substante electroconductive (polipirol-PPy si oxid de zinc-ZnO), prin metoda sol-gel si depuse pe electrozi serigrafiati de carbon. Filmele MIP si NIP vor fi caracterizate fizico-chimic cu ajutorul analizelor FTIR, SEM si XRD. Filmele sintetizate se vor utiliza in detectia electrochimica a substantelor psihotrope (efedrina).

Pentru indeplinirea acestui obiectiv a fost avuta in vedere realizarea activităţilor: **Activitatea 2.1** Prepararea si depunerea stratului de MIP/NIP dopat si depus pe electrozi serigrafiati pe baza de carbon; **Activitatea 2.2** Caracterizare fizico-chimica si detectia electrochimica. **Activitatea 2.3** Diseminarea rezultatelor.

FAZA 6 - Îmbunătăţirea caracteristicilor termo-fizice ale materialelor cu schimbare de fază PEG-silice - *a* proiectului *„Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative «MAT-INNOVA»"* constă în efectuarea unor studii privind obţinerea de materiale inovative, cu proprietăţi îmbunătăţite de stocare de energie termică şi cu formă stabilizată. Aceasta fază corespunde ***etapei a doua*** din cadrul obiectivul general ***O3.Sinteza şi caracterizarea unor materiale avansate pentru stocare de energie*** al proiectului *«MAT-INNOVA».*

Pentru realizarea obiectivului fazei a fost prevăzută efectuarea următoarelor activităţi:

A2.1. – Sinteza materialelor hibride PEG-silice cu proprietăţi de tranziţie de fază prin procedeul sol-gel, în prezenţa PEG cu diferite mase moleculare, a NCOTEOS şi a unor co-precursori de silice (de ex. TEOS, TMOS etc).

A2.2. – Analiza influenţei raportului gravimetric PEG+NCOTEOS+RTES/ PEG asupra proprietăţilor fizice (densitate, rezistenţă la compresie, modificare de volum), chimice și termice (temperatură de tranziţie de fază, caldură latentă, conductivitate termică) ale materialelor hibride PEG-silice obţinute.

A2.3. – Monitorizarea reproductibilităţii pe termen lung (prin ciclare și îmbătrânire) a comportamentului hibrizilor PEG-silice obţinuţi la topire/ solidificare.

A2.4. – Sinteza compozitelor PEG-silice în prezenţa a diferiţi filleri (nanotuburi de carbon, particule metalice etc.), în scopul de a îmbunătăţi proprietăţile termice, rezistenţa mecanică, proprietăţile ignifuge.

A2.5. – Studiul efectului aditivilor asupra proprietăţilor termice ale compozitelor PEG-silice modificate. Caracterizarea fizico-chimică (structura, morfologia) a materialelor compozite.

A2.6. – Monitorizarea reproductibilităţii pe termen lung a comportamentului la topire/solidificare a compozitelor PEG-Si modificate cu filleri termoconductivi și testarea caracteristicilor ignifuge.

FAZA 7 - ***Dezvoltarea unei tehnologii de laborator pentru obţinere de biocompozite pe bază de subproduse agricole şi polimeri biodegradabili,*** corespunde ***etapei a doua*** din cadrul obiectivul general **O4.** ***Prepararea unor biocompozite pe bază de subproduse agricole şi polimeri biodegradabili pentru injecţie şi termoformare*** al proiectului *«MAT-INNOVA»,* şi cuprinde două activităţi:

A.2.1. Obţinere de biocompozite pe bază de subproduse agricole şi polimeri biodegradabili.

A.2.2. Testarea şi evaluarea prelucrabilităţii si a influenţei condiţiilor climatice asupra compozitelor polimerice.

FAZA 8 – Realizarea de filamente din noile materiale, corespunde ***etapei a doua*** din cadrul obiectivul general **O1.** ***Prepararea unor materiale inteligente compatibile cu imprimarea 4D*** al proiectului *«MAT-INNOVA»*

Obiectivul fazei a fost realizarea de filamente din noi materiale inteligente obtinute prin procedee de modificare, in functie de cerintele imprimarii 4D prin metoda filamentului topit si cele ale aplicatiilor inovative vizate. Caracterizare materiale. 5 Compoziţii noi de materiale inteligente. 1 tip de filament nou. Diseminare (articole, Comunicări ştiinţifice). In sensul realizarii acestui obiectiv *s-au realizat urmatoarele activităţi* care vor fi descrise pe scurt in contiunuare.

- Realizarea de filamente din noi materiale inteligente obtinute prin procedee de modificare, in functie de cerintele imprimarii 4D prin metoda filamentului topit si cele ale aplicatiilor inovative vizate. Compoziţii noi de materiale inteligente. Caracterizarea materialelor si a comportarii topiturilor acestora in camp de curgere elongational in timpul formarii filamentelor. Filament nou
- Metoda pentru programare / conferire memorie noilor materiale;
- Studiu privind influenta structurii chimice asupra comportarii la conferirea memoriei noilor materiale
- Diseminare (articole, Comunicări ştiinţifice)

S-*au realizat filamente din noi materiale* inteligente care au fost obtinute prin procedee de modificare, in functie de cerintele imprimarii 4D prin metoda filamentului topit si cele ale aplicatiilor inovative vizate. In vederea realizarii prin procedee de modificare de noi materiale inteligente obtinute prin procedee de modificare sau realizat noi compounduri considerand doi polimeri selectionati cu anumite structuri chimice si morfologice, acidul polilactic, ficare in cate 3 variante structurale diferite. *S-au realizat Compoziţii noi de materiale inteligente* si s-a realizat caracterizarea noilor materiale inclusiv din punct de vedere a comportarii topiturilor in camp elongational specific formarii filamentelor. S-a selectat un *tip de filament nou prin parcurgerea* unei proceduri complete, compoundare-macinare-granulare-studiul curgerii in camp elongational- calibrare filament.) (fig.1).

Fig.1 Procedura de obtinere granule si filamente din noile materiale (compoundare- profilare foi- macinare (a)- extrudere filamente (b) – calibrare filamente (c).Aspectul extrudatelor rezultate prin curgere in camp elongational (d)

In baza analizei influentei structurii chimice a polimerilor compoundati asupra comportarii la conferirea si recuperarea memorie s-au selectat 5 variante de noi materiale (SM_2, SM_{26}, SM_{32}, SM_{42} si SM_{45}). Acestea s-au reprodus intr-o cantitate mai mare de aprox.500 g fiecare. Foile valtuite obtinute s-au macinat si, in prima etapa, pentru fiecare dintre acestea, s-a verificat comportarea la curgere in camp elongational . In functie de aspectul extrudatelor rezultate s-a selectat una din variante care va si studiata in continuare atat din punct de vedere a imbunatatirii comportarii la conferirea memoriei cat si a celei la imprimare 4D. S-a elaborat deasemeni o *metoda pentru programare / conferire si recuperarea memorie noilor materiale*. Pe scurt aceasta metoda de programare -recuperare memorie a constat in parcurgerea urmatoarei proceduri DMA (tabelul 1) : faza (1) echilibrare aparatului lui 0^0C; faza (2) / ciclul 1- crestere temperturii la 60^0C si mentinerea epruvetei sub sarcina (6 N) timp de 3 min.; Inregistrarea deplasarii clemei mobile in timpul mentineriisub sarcina. Scaderea temperaturii la 0^0C timp de 3 min.; faza (3) / ciclul 2-Cresterea temperaturii la 60^0C si mentinerea epruvetei sub sarcina timp de 3 min. Inregistrarea deplasarii clemei mobile in timpul mentineriisub sarcina; Inregistrarea deplasarii clemei mobile in timpul mentineriisub sarcina. Scaderea temperaturii la 0^0C. timp de 3 min.; faza 4 /ciclul 3 - Crestere temperturii la 60^0C si mentinerea epruvetei

sub sarcina timp de 3 min.; Inregistrarea deplasarii clemei mobile in timpul mentineriisub sarcina. Scaderea temperaturii la 0^0C. Mentinerea temperaturii timp de 3 min.

Tabelul 1 metoda pentru programare / conferire si recuperarea memorie noilor materiale

Ciclul	Timp, min	Forta,N	Observatii, Stress, MPa
Calibrare 1	0-16 (16)	0	RT-0°C
Ciclul 1			
2	16-23 (7)	0	0-60°C
3	23-25 (3)	0	Isot. 60°C
4	25-31 (6)	0↑6	0-1.2 MPa-60°C
5	31-41(11)	6	1.2 MPa, 60-0°C
6	41-46(6)	6↓0	Isot 0°C, 0 MPa
Ciclul 2			
7	46-53(7)	0	0-60°C
8	53-55 (3)	0	Isot.60°C
9	55-61 (6)	0↑6	0-1.2 MPa-60°C
10	61-71 (11)	6	1.2 MPa, 60-0°C
11	71-76 (6)	6↓0	Isot 0°C, 0 MPa
Ciclul 3			
12	77-84 (7)	0	0-60°C
13	85-87(3)	0	Isot.60°C
14	88-93(6)	0↑6	0-1.2 MPa-60°C
15	94-104(11)	6	1.2 MPa, 60-0°C
16	105-110(6)	6↓0	Isot 0°C, 0 MPa

S-a elaborat *un studiu privind influenta structurii chimice* asupra comportarii la conferirea si recuperarea memoriei noilor materiale, studiu care a ajutat la selectia noilor Compoziţii care au fost transferate ulterior in filamente (fig.1). In principiu, una din variantele de obtinere materiale polimerice cu memorie este sa se porneasca de la variante de polimer care conduc la compounduri cu structuri foarte versatile. De foarte mare ajutor in acest sens a fost masurarea proprietatilor dinamo-mecanice.

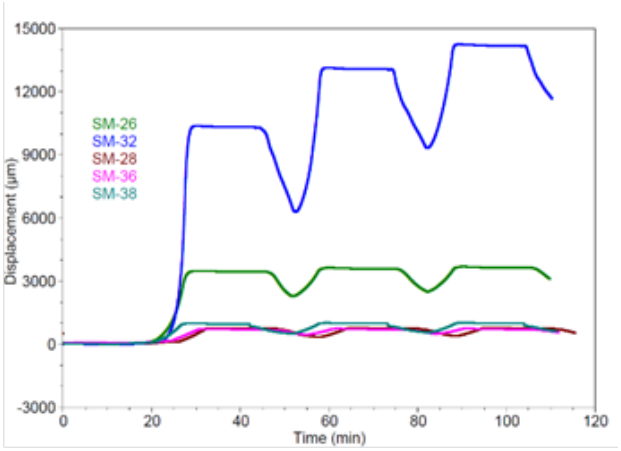


Fig.1 Comportarea la conferirea si recuperarea memoriei unor noi materiale selectate

Proprietatile dinamo mecanice sunt proprietati de material cu care se caracterizeaza comportarea vasco – elastica ale topiturilor polimerice si a materialelor polimerice. Prin supunerea topiturilor polimerice unor eforturi de forfecare specific caracterizarii dinamo-mecanice, se obtin cele doua caracteristici de baza, modulul de pierderi, G" si cel de stocare, G'. Raportul dintre comportarea vascoasa, descrisa de G" si cea elastic, reprezentata de G' (G"/G') reda tg (delta) sau tangent (pierderi). In functie de valoarea acestui raport, , se poate aprecia cand un material trece

de la o topitura care curgere normala la un solid care nu curge sau invers, cand un material polymeric solid trece in stare inalt elastica. Acest parametru depinde de valorile de temperatura si ale vitezei de forfecare la care se lucreaza.

Parte din rezultatele obtinute au fost diseminate prin trimiterea spre publicare a 3 articole care in prezent se afla in diferite stadii evaluare-aceeptare spre publicare. De asemenea a fost prezentată o lucrare la o conferinţă (PRIOCHEM Bucureşti).

ANUL 2021

FAZA 9 - Proiectarea şi caracterizarea materialelor cu proprietăţi de stocare de energie termică pe bază de compozite PEG-silice - *a* proiectului ***„****Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative «MAT-INNOVA»”* constă în continuarea studiilor privind obţinerea de materiale inovative, cu formă stabilizată şi cu proprietăţi îmbunătăţite de stocare de energie termică. Această fază corespunde *etapei a treia* din cadrul obiectivul general O3 - *„Sinteza şi caracterizarea unor materiale avansate pentru stocare de energie”* al proiectului *«MAT-INNOVA».* Pentru realizarea obiectivului fazei a fost prevăzută efectuarea următoarelor activităţi:

A3.1. Selecţia preliminară a compozitelor hibride PEG-silice, care urmează a fi încorporate în diferite matrici organice (polimerice) sau anorganice (reţea de silice).

A3.2. Studii privind înglobarea materialelor cu schimbare de fază bazate pe materialele hibride PEG-silice în diferite matrici de tipul reţelei de SiO_2 generate *in-situ* sau disponibile comercial, variind raportul gravimetric între cele două componente.

A3.3. Evaluarea compatibilităţii, dintre compozitele PEG-silice selectate şi matricele în care sunt înglobate, prin monitorizarea comportării termice a produselor de stocare a căldurii obţinute şi caracterizarea lor fizico-chimică.

A3.4. Testarea eficienţei de stocare a căldurii și a proprietăţilor mecanice ale elementelor de construcţie pe bază de compozite PEG-silice obţinute.

A3.5. Evaluarea stabilităţii pe termen lung a produselor cu stocare de caldură obţinute prin testarea la cicluri repetate topire-solidificare.

A3.6. Proiectarea tehnologiei de preparare a produselor cu stocare de căldură pe bază de materiale PEG-silice cu formă stabilizată.

FAZA 10 – Experimentarea tehnologiei prin producerea unor loturi test de biocompozite pe baza de subproduse agricole si polimeri biodegradabili (prototipuri), corespunde ***etapei a treia*** din cadrul proiectului *«MAT-INNOVA»,* şi cuprinde două activităţi:

➔ Selectarea materialelor de ramforsare de origine vegetală şi evaluarea prelucrabilităţii acestora (uscare, măcinare, măsuratori granulometrice).

➔ Studii privind obţinerea unei morfologii optime a materialelor vegetale de ramforsare. Măsuratori granulometrice, porozitate, suprafaţă specifică, evaluarea comportamentului termic, proprietăţi fizico-chimice).

➔ Evaluarea proprietăţilor şi reciclabilităţii biocompozitelor obţinute.

FAZA 11 – Realizarea noilor materiale inteligente prin procedee de modificare, in functie de cerintele imprimarii 4D prin metoda filamentului topit si cele ale aplicatiilor inovative vizate

S-au realizat urmatoarele activităţi:

➔ Realizarea de noi materiale inteligente prin procedee de modificare, in functie de cerintele imprimarii 4D prin metoda filamentului topit si cele ale aplicatiilor inovative vizate;

➔ Formulări (4) / Compoziţii/Procedeu (1) /Aspecte tehnologice**;**

S-au identificat urmatoarele aspecte tehnologice de interes pentru elaborarea tehncologie de laborator: Uscare polimerilor higroscopici, 4 ore la 180^0C, Identificare performantelor impuse de procesul de prelucrare in produs finit a caracteristicilor structurii moleculare a polimerului sau a polimerilor din amestec, eficienta stabilizatorilor, natura interactiilor cu ceilalti aditivi ai compoundul, tipul testelor prin care s-a apreciat eficienta de stabilizare, aspecte legate de protectia muncii si a mediului, capacitatea de a asigura reprelucrarea, prin tehnicile din topitura, a reperelor scoase din uz, pret de cost, apreciat in Compoziţii, fluxuri de prelucrare si aplicatii specifice, logistica reciclarii;

- Protejarea drepturilor de proprietate intelectuala. Brevetul depus se refera la un procedeu si o compoziţie originala pentru realizat compounduri polimerice cu proprietati optime in regim dinamic si functionare la temperaturi negative.

- Diseminare: Capitolul de carte prezinta intr-un mod concis si bine structurat aspecte teroretice si practice legate de realizarea de noi compounduri polimerice cu proprietati de interes practic pentru perioada urmatorilor 10 -20 de ani. Articolul prezinta solutia gasita pentru realizarea unor filamente compatibile cu imprimarea 3D fara defecte sub

forma de goluri. Comunicările ştiinţifice prezentate la simpozionul international PRIOCHEM 17 au avut subiecte legate de modalitatile de obtinere a materialelor polimerice cu memorie si modului de caracterizare a acestor proprietati.

FAZA 12 - Prepararea unui electrod modificat pe bază de particule MIP/NIP și pastă de carbon, constă în sinteza particulelor MIP și NIP, prin metoda sol-gel. Ulterior, particulele MIP și NIP sunt utilizate împreună cu pasta de carbon și substanțe electro-conductive și depuse, sub formă de filme, pe electrozi serigrafiați de carbon. Atât particulele, cât și filmele vor fi caracterizate fizico-chimic și electrochimic.

Pentru îndeplinirea acestui obiectiv s-a avut în vedere realizarea activităților:

Activitatea 3.1 Prepararea particulelor MIP/NIP și prepararea electrodului prin amestecarea particulelor obținute cu pasta de carbon.

Activitatea 3.2 Caracterizare fizico-chimica și detecția electrochimică.

Activitatea 3.3 Diseminarea rezultatelor.

ANUL 2022

Faza 13 – ***PN.19.23.02.01.13, " Demonstrarea funcţionalităţii şi a utilităţii tehnologiei propuse în scopul promovării" -*** *a* proiectului ***„Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative «MAT-INNOVA»".***

Identificarea celor mai eficiente tratamente termice şi chimice pentru realizarea unei compatibilităţi avansate a fibrelor vegetale cu matricele polimerice. Realizarea de compozite prin dispersarea materialelor lignocelulozice compatibilizate în amestecul de polimeri topiţi. Compozitele realizate vor fi fost testate la obţinerea ambalaje de unică folosinţă.

Faza 14 – ***PN 19.23.02.01.14 „Model funcţional pentru controlul aderenţei dintre straturile de material depuse prin imprimare 4D și a variaţiei proprietăţilor în timp".***

S-a realizat un model funcţional pentru controlul aderenței dintre straturile de material depuse prin imprimare 4D și a variației proprietăților în timp. Aderența dintre straturile de material este o proprietate care condiționeaza calitatea produselor printate 3D/4D. De aceea controlarea aderentei dintre straturi in vederea identificarii defectelor este o neccesitate obiectiva, mai ales in stadiul industrial de printare 3D/4D. Rezultatele experimentale au aratat ca pentru printarea 3D/4D prin metoda filamentului topit, principala metoda de control a aderentei dintre straturi sunt proprietatile reologice ale topiturilor materialelor care se printeaza. Exista valori ale vitezelor de forfecare la care depunerea straturilor unele peste alte nu este posibila, altele la care depunerea nu este uniforma si altele la care aceasta se efectueaza in conditii bune. Valorile vitezelor de forfecare depinde atat de proprietatile de material cat si de caracteristicile ajutajului prin care se efectueaza curgerea. De aceea nu se pot stabili valori unice pentru toate materialele polimerice care se printeaza 3D/4D ci acestea trebuiesc identificate pentru fiecare situatie de printare (tip material – tip imprimanta). Un alt aspect important in controlul adeziunii dintre straturile depuse unele peste altele la printarea 3D/4D este identificarea defectelor de mai mici dimensiuni si anume a celor micrometrice sau nanometrice. Pentru aceste situatii rezultate foarte bune s-au obținut cu ajutorul metodelor microscopice (microscopie optica si SEM) si nu in ultimul rand folosind o metoda moderna, specifica pana nu de mult doar medicinei, si anume computer tomgrafierea (CD). Modul de lucru specific controlului aderentei intre straturile depuse unele peste altele prin printare 3D/4D este asociat metodelor specific care se folosesc care au fost descries in lucrare.

S-a elaborat tehnologia pentru realizarea in laborator a 4 tipuri de materiale polimerice inteligente care are ca faze specifice uscarea polimerilor, dozare, dispersare componenti cu omogenizare in topitura, formare filament cu si fara granulare intermediara. Tehnologia contine următoarele capitole importante: materii prime (tipurim norme de calitate, caracteristici fizico-chimice), instalatie si echipamente (pe baza de schema tehnologica cu mod de operare), proprietati produse finite, controlul calitatii, ambalare, stocare, depozitare, norme PSI, eliminare pierderi materiale, accidente)

Faza 15 – ***PN.19.23.02.01.15, "Elaborarea tehnologiei de laborator pentru prepararea senzorilor" -*** *a* proiectului ***„Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative «MAT-INNOVA»",*** are ca obiectiv optimizarea, definitivarea și reproductibilitatea senzorilor pe bază de particule MIP, care ulterior se încorporează cu pastă de carbon și se depun sub formă de film pe suprafața electrodului de carbon (electrod serigrafiat de carbon).

Atât particulele, cât și filmele pe bază de particule au fost caracterizate fizico-chimic și electrochimic. Validarea proprietatilor senzorilor modificati si imprentati molecular a condus la elaborarea tehnologiei de laborator pentru prepararea senzorilor serigrafiati. Această fază corespunde ***etapei a patra*** din cadrul obiectivul general O2 - „***Prepararea unor materiale senzitive pentru detecţia substanţelor psihotrope"*** al proiectului *«MAT-INNOVA».* Pentru îndeplinirea obiectivului fazei s-a avut în vedere realizarea activităților:

➔ Optimizarea, definitivarea si reproductibilitatea caracteristicilor senzorilor SPE și respectiv a electrodului modificat pentru detecția substanțelor psihotrope.

➔ Elaborarea tehnologiilor de laborator pentru prepararea senzorilor SPE si respectiv a electrodului modificat.

➔ Diseminarea rezultatelor**.**

Faza 16 – ***PN.19.23.02.01.16, " Stabilirea condiţiilor optime de preparare a produselor finale de stocare de energie şi verificarea funcţionalităţii modelelor experimentale" -*** *a* proiectului ***„Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative «MAT-INNOVA»"*** constă în selectarea a două tipuri de materiale cu proprietăţi de tranziţie de fază şi cu formă stabilizată (TP4_1000 şi respectiv TP4 _6000), urmată de încorporarea celor două materiale în diferite matrici anorganice (materiale de construcţie disponibile comercial: mortar tip var-ciment şi ipsos), la diferite concentraţii (2.5%, 5% şi 10%). Noile materiale astfel preparate au fost turnate în matriţe paralelipipedice (L x l x h = 50 mm x 30 mm x 20 mm), pentru a obţine elemente de construcţie de tip cărămidă (pentru faţadele clădirilor). Cărămizile astfel realizate au fost caracterizate din punct de vedere morfo-structural şi au fost supuse unor teste privind rezistenţa la compresiune. În vederea verificării funcţionalităţii acestora, a fost evaluat şi comportamentul materialelor după expunerea la cicluri repetate de încălzire – răcire (62 de cicluri). Această fază corespunde etapei a patra din cadrul obiectivul general O3 - „Sinteza şi caracterizarea unor materiale avansate pentru stocare de energie" al proiectului «MAT-INNOVA».

Pentru realizarea obiectivului fazei a fost prevăzută efectuarea următoarelor activităţi:

➔ Optimizarea tehnologiei de laborator de preparare a produselor cu stocare de căldură.

➔ Optimizarea metodelor de încorporare a compozitelor cu proprietăţi de stocare de căldură în matrici organice şi/sau anorganice.

➔ Realizarea modelelor experimentale (machetelor-prototip) pentru noile produse de tipul elemente de construcţie cu stocare de căldură, pe bază de materiale PEG-silice cu schimbare de fază cu proprietăţi termofizice optime.

➔ Caracterizarea morfostructurală a modelelor experimentale ale produselor noi propuse (soluţia optimizată selecţionată).

➔ Testarea şi verificarea machetelor-prototip propuse pentru stocare de căldură pentru evaluarea funcţionalităţii acestora.

Activităţile PN 19.23.02.01 au fost finanţate în totalitate, astfel că au fost finalizate toate cele 16 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.02.02. Materiale polimerice avansate cu enzime imobilizate covalent folosind *spacer arms* din deșeuri de PET

ANUL 2019

Acest proiect nucleu a plecat de la constatarea unui grad ridicat de poluare a apelor terestre și subterane, cu consecințe directe asupra mediului înconjurător, implicit asupra sănătății umane. Această poluare este determinată de mai mulți factori, dar cea mai importantă cauză o reprezintă deșeurile industriale. Diferitele ramuri ale industriei pun în libertate ape reziduale cu conținut ridicat de poluanți, devenind obligatorie o purificare avansată înainte ca acestea să ajungă în sursele terestre și subterane de apă, care, în final, pot contamina și apele destinate consumului uman. O altă problemă de poluare o reprezintă deșeurile de polietilentereftalat (PET). În vederea reducerii impactului cauzat de deșeurile de PET, devine necesară realizarea unui proces de reciclare. Astfel, scopul principal al acestui proiect nucleu îl reprezintă elaborarea de *noi materiale şi tehnologii avansate de tratare a apelor reziduale, simultan cu furnizarea de noi căi de utilizare a deşeurilor de PET*. Studii de literatură au dovedit că utilizarea de enzime în procesul de purificare a apelor este o metodă eficientă de îndepărtare a poluanților, în special, datorită bunei

rezistențe a microorganismelor la acțiunea unor compuși toxici. Utilizarea microorganismelor în stare imobilizată (pe diferite materiale suport, precum polimerii) este preferabilă față de utilizarea acestora în stare liberă, datorită posibilității unor utilizări repetate. Astfel, acest proiect urmărind dezvoltarea de mijloace de filtrare a apelor, utilizând enzime imobilizate covalent pe membrane polimerice activate cu compuși de tip *spacer arm* di-aminici (obținuți prin aminoliza deșeurilor de PET și notați PET-NH_2), se încadrează în obiectivul intitulat *Realizarea de materiale polimerice inteligente* (Obiectivul 2). Membranele sunt preparate utilizând un copolimer de acrilonitril-acid acrilic (AN-AA). În acest sens au fost preparați 4 copolimeri, care diferă între ei prin conținutul de AA.

FAZA 1 - Studiu privind obținerea membranelor polimerice de ultrafiltrare și cercetări preliminare privind obținerea structurilor diaminice în urma procesului de aminoliză a deșeurilor de PET

Prima fază a proiectului a implicat două direcții principale de cercetare: (1) prepararea de *membrane polimerice* de ultrafiltrare, utilizând copolimeri acrilonitril- acid acrilic și (2) prepararea de *compuși chimici diaminici*, prin reacția de aminoliză a deșeurilor de PET.

În vederea îndeplinirii obiectivelor primei faze a proiectului nucleu, au fost avute în vedere următoarele **activități:**

✓ **Obținerea de copolimeri acrilonitril acid acrilic** (notați, pe scurt, AN-AA), folosind diferite raporte între monomeri în amestecul supus co-polimerizării. În acest sens au fost preparați 4 copolimeri conform tabelului 1

Tabelul 1

Nr. crt	Notație	Raport între monomeri	
		AN	AA
1.	C1	75	25
2.	C2	85	15
3.	C3	90	10
4.	C4	95	5

✓ **Prepararea de membrane**, folosind drept precursori copolimerii preparați anterior. Această activitate a presupus două etape: (i) obținerea unei soluții, prin dizolvarea copolimerului în dimetilsulfoxid (DMSO) și (ii) coagularea soluției într-un amestec echivolumic apă alcool izopropilic (150 mL- 150 mL), folosind, în acest scop, un suport de sticlă (150 mm, 200 mm, 3 mm).

✓ **Realizarea propriu- zisă a procesului de aminoliză a deșeurilor de PET**. În acest scop, a fost realizată reacția chimică dintre PET (deșeu sub formă de fulgi) și etilendiamină (abreviată EDA). La începutul procesului, s-a utilizat un raport molar inițial PET:EDA de 1:5. Întrucât acest raport nu a condus la o digerare completă a fulgilor de PET, a mai fost adăugat EDA, raportul molar PET:EDA, devenind 1:8.75. Procesul de aminoliză a decurs la temperatura de 60 ^{0}C.

Aceste activități au fost realizate cu succes, creându-se premizele elaborării finale a tehnologiei redate în figura 1.

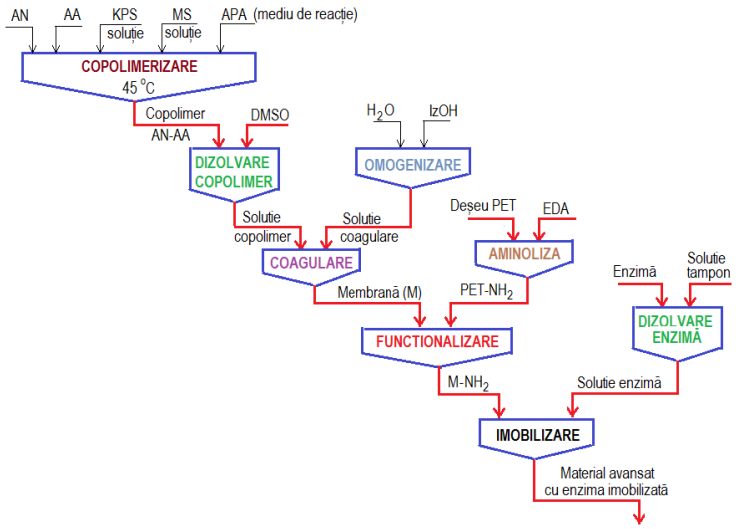


Fig. 1. *Schema tehnologică avută în vedere pentru realizarea proiectului nucleu*

Activităţile PN 19.23.02.02 au fost finanţate parţial, astfel că a fost finalizată doar 1 din cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.02.03. Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice

ANUL 2019

Pentru anul 2019 programul nucleu intitutlat: „Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice" a fost alcătuit din două faze.

- ***FAZA 1 - Cercetări privind formularea microemulsiei cu componente biocompatibile pentru eliberarea controlată a principiilor active dermato-cosmetice.***

Activitățile primei faze, care a constat în elaborarea unor sisteme de tip microemulsie cu faze uleioase din uleiuri naturale şi conţinut minim de surfactanţi, utilizând diverse amestecuri de surfactanţi naturali şi sintetici (surfactanţi neionici biocompatibili Tween, Brij şi naturali olivat, alchil poliglucozie, etc.), sunt enumerate și descrise în cele ce urmează:

A1.1*. Studiul preliminar al proprietăţilor de emulsificare al amestecurilor de surfactanţi naturali şi sintetici pentru obţinerea de microemulsii cu faze uleioase biocompatibile utilizabile în formulări dermato-cosmetice.* În cadrul acestei activități au fost realizate o serie sisteme de tip microemulsie cu faze uleioase sintetice și naturale, cu un conţinut minim de surfactanţi naturali și sintetici. Drept faze uleioase s-au utilizat uleiul vegetale de sâmburi de struguri și IPM. Surfactanţi sintetici folosiţi au fost Twen 80 şi Span 80, aceștia fiind acceptați în formulările dermato-cosmetice, iar cei naturali gliceril stearat, sucroză stearat, sorbitan olivat, cetearil glucozidă.

A1.2. *Studiul diagramelor de fază ale sistemelor apă-ulei-amestecuri de surfactant selecţionate pentru obţinerea unor sisteme de tip microemulsie, cu eficienţă a încapsulării crescută a principiilor active dermato-cosmetice.* În cadrul acestei activități s-au realizat probe formate din ulei de sâmburi de struguri drept fază uleioasa și diferite volume de apă distilată (0,5 mL; 1mL; 1,5mL; 2mL), cu rapoarte de 1:1; 1:2; 1:3 de surfactant : cosurfactant, respectiv Tween 80 : octanol. Drept procedură de preparare, s-a utilizat ultraturaxul pentru a asigura o amestecare eficientă a tuturor ingredientelor.

A1.3. *Testarea capacităţii de încapsulare şi a biocompatibilităţii sistemelor de tip microemulsie obţinute.* În cadrul acestei activități pentru microemulsia 1MOC3 a fost testată capacitatea de încapsulare a unui principiu activ utilizat în produsele dermato-cosmetice, respectiv curcumina, pentru a se asigura o eficienţă crescută în traversarea barierei cutanate şi o cedare controlată a substanţei active, urmată de testul de biocompatibilitate.

- ***FAZA 2 - Realizarea unor produse pe bază de microemulsii cu principii active hidrofile şi hidrofobe încapsulate.***

Activitățile fazei a doua, care a constat în optimizarea și selecția unor sisteme de tip microemulsie cu faze uleioase din uleiuri naturale, utilizând diverse amestecuri de surfactanți biocompatibili, cu capacitate ridicată de încapsulare a principiilor active hidrofile și hidrofobe, sunt enumerate și descrise în cele ce urmează:

A2.1. *Prepararea de diferite sisteme cuaternare apă-ulei-surfactant-cosurfactant cu diverse amestecuri de surfactanţi biocompatibili şi modelarea prin design de experiment a formării microemulsiilor, variind tipul surfactantilor şi raportul molar surfactant-cosurfactant.* În cadrul acestei activități au fost realizate o serie de microemulsii, utilizând diverse raporturi masice între surfactant și cosurfactant. În acest studiu preliminar drept surfactanți au fost utilizați Tween 80 și polyglyceryl-3-diisostearate, aceștia sunt surfactanți neionici, siguri pentru utilizare în produse cosmetice și incluși în lista de ingrediente în baza de date de ingrediente cosmetice. Drept co-surfactant a fost utilizat etanolul. Astfel, au fost utilizate diverse combinații de surfactanți-cosurfactanți biocompatibili și variat raportul molar surfactant-cosurfactant. Faza uleioasă utilizată în cadrul acestui studiu a fost uleiul din sâmburi de struguri, iar drept fază apoasă a fost utilizată apa distilată.

A2.2. *Prepararea şi caracterizarea unor sisteme tip microemulsie şi studiul influenţei încapsulării principiilor active dermato-cosmetice hidrofile şi hidrofobe asupra stabilităţii şi tipul microemulsiei formate.* În cadrul acestei activități s-au realizat probe formate din ulei din sâmburi de struguri drept fază uleioasa și diferite volume de apă distilată, cu rapoarte de 1:1; 1:2; 1:3 de surfactant : cosurfactant, respectiv Tween 80 : octanol. S-au studiat mai multe rapoarte masice dintre surfactant și cosurfactant. De asemenea, pentru fiecare combinație, cantitatea de apă a fost variată și, respectiv, concentrația surfactant-co-surfactant. Pentru compozițiile cu ajutorul cărora au fost obținute microemulsiile de tip WIV au fost realizate diagrame ternare de fază. Studiul capacității de încapsulare a vitaminei C și respectiv a curcuminei au fost realizat pe microemulsiile obținute.

A2.3. *Diseminare rezultate, articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI, participare la conferinţe naţionale/ internaţionale.* S-a realizat diseminarea rezultatelor prin participarea la conferință internațională (9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries) cu prezentarea intitulată "DERMATO-COSMETIC DELIVERY SYSTEMS USING BIOCOMPATIBLE MICROEMULSIONS", Ludmila Otilia Cinteza, Cristina

Scomoroscenco, Ioana Catalina Gifu, Raluca Ianchis, Cristina Lavinia Nistor, Cristian Petcu, Claudia Mihaela Ninciuleanu, Elvira Alexandrescu, Catalin Ionut Mihaescu, Mircea Teodorescu, prezentare orală. De asemenea, a fost trimis spre publicare articolul intitulat "VEGETABLE OIL-BASED MICROEMULSIONS WITH DERMATO-COSMETIC APPLICATIONS", Cristina SCOMOROSCENCO, Ludmila Otilia CINTEZA, Mircea TEODORESCU, Ioana Catalina GIFU, Raluca IANCHIS, Cristina Lavinia NISTOR, Cristian PETCU, Claudia Mihaela NINCIULEANU, Elvira ALEXANDRESCU, Catalin Ionut MIHAESCU, in revista Buletin Ştiinţific - Universitatea Politehnica din Bucureşti, la Seria B - Chimie şi Ştiinţa Materialelor.

ANUL 2020

Pentru anul 2020 programul nucleu intitutlat: „Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice" a fost alcătuit dintr-o singură fază:

- ***FAZA 3 - Studii de optimizare a microemulsiilor cu principii active şi utilizarea lor pentru obținerea sistemelor tip microemulsii-gel.***

Activitățile acestei faze, care a constat în elaborarea unor sisteme de tip microemulsie gel, pornind de la o microemulsie optimizată, cu fază uleioasă din sâmburi de struguri şi conţinut minim de surfactanţi, utilizând un amestec de surfactanţi biocompatibili și acceptați în industria cosmetică, utilizând 3 polimeri (unul sintetic și 2 naturali) hidrosolubili, sunt enumerate și descrise în cele ce urmează:

A3.1*. Optimizarea sistemelor de tip microemulsie şi eficientizarea încapsulării principiilor active pentru creșterea conținutului și a raportului de principii active hidrofile şi hidrofobe.* În cadrul acestei activități a fost determinat raportul optim între surfactanții Tween 80, polyglyceryl-3-diisostearate (Plurol), a fazei apoase și a celei uleioase, pentru obținerea de sisteme ternare de tip ulei / apă / combinație surfactant – cosurfactant. A urmat caracterizarea fizică a sistemelor de tip Winsor IV (W IV) obținute, etapă necesară în procesul de selecție a sistemului optimizat, care să eficientizeze încapsularea principiilor active, și în același timp să fie format prin utilizarea unei cantități minime de amestec de surfactanți, condiție necesară luând în considerare domeniul de aplicare a sistemelor obținute.

A3.2*. Prepararea şi caracterizarea unor sisteme complexe de tip microemulsie-gel pe baza microemulsiilor optimizate.* În cadrul acestei activități a fost găsită o soluție de remediere a vâscozității scăzute ale microemulsiilor prin prepararea de microemulsiile gel, care sunt caracterizate prin vâscozitate ridicată. Selecția agenților de îngroșare se face în funcție de faza discontinuă a formulării. Deoarece proba T4b a fost clasificată drept microemulsie de tip U/A, pentru prepararea microemulsiilor gel au fost selectate trei tipuri de polimeri, unul sintetic (Carbopol® 980 NF) și doi naturali (sarea de sodiu a acidului hialuronic și chitosanul). Toți agenții de gelifiere sunt biocompatibili și non-toxici. Microemulsiile gel rezultate sunt omogene și transparente și au fost caracterizate din punct de vedere al comportamentului reologic comparativ cu microemulsia T4b.

A3.3. *Testarea influenţei polimerilor asupra profilului de cedare a principiilor active dermato-cosmetice din formulările pe bază de microemulsii-gel*. Vor fi selectaţi polimerii cu cele mai bune proprietăţi de biocompatibilitate şi care vor asigura protejarea principiilor active hidrofile sensibile şi cedarea controlată adecvată pentru efect îndelungat. În cadrul acestei activități a fost realizat studiul capacității de încapsulare a curcuminei în microemulsiile gel obținute, urmată de testarea influenței a 2 dintre polimeri asupra profilului de cedare a principiului activ model. S-a constatat faptul că polimerii selectați nu au destabilizat formulările și au protejat principiul activ model. A fost necesară determinarea cantităților cumulate de curcumină ce se eliberează din sistemul microemulsiei gel și analiza profilului de eliberare, pentru a face selecția celei mai potrivite formulări cu aplicație topică.

ANUL 2021

Pentru anul 2021 programul nucleu intitutlat: „Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice" a fost alcătuit dintr-o fază, separata în 2 părți.

- ***FAZA 4 - Demonstrarea functionalitatii modelelor experimentale pe baza de microemulsii-gel cu principii active hidrofile si hidrofobe***

Activitățile acestei faze, care a constat în experimentarea şi verificarea prin teste in vitro a funcţionalităţii produselor pe bază de principii active hidrofile şi hidrofobe dermato-cosmetice încapsulate în sisteme de tip mciroemulsie–gel, sunt enumerate și descrise în cele ce urmează:

Partea 1 a fost formată din:

A4.1. *Verificarea in vitro a biocompatibilităţii formulărilor pe bază de microemulsii–gel şi a efectului asupra stabilităţii şi activităţii specifice a principiilor active încapsulate.* În cadrul acestei activități s-a urmărit evaluarea viabilității celulare, realizată cu ajutorul testului colorimetric MTT, pe celule keratinocite umane. A fost posibilă determinarea formulărilor cu cea mai bună biocompatibilitate, caracteristică necesară pentru formulări cosmetice/

farmaceutice care sunt aplicate topic (aplicate direct pe piele). De asemenea, a fost investigată stabilitatea principiului activ încapsulat. Acest studiu a constat în determinarea gradului de degradare a curcuminei prin iradiere cu lumina UVC și tratament termic. Activitatea specifică evaluată a fost caracterul antioxidant al curcuminei încapsulată în sistemul microemulsiei și microemulsiilor gel. Activitatea antioxidantă a fost măsurată folosind metoda testului de reducere a radicalului DPPH.

A4.3. *(partea 1) Diseminare rezultate, articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI, participare la conferinţe naţionale/ internaţionale.*

Partea 2 a fost formată din:

A4.2. Verificarea cedării *in vitro* a principiilor active hidofile și hidrofobe din formulările pe bază de microemulsii-gel. În cadrul acestei activități " s-a urmărit evaluarea mecanismului de cedare din sistemele de microemulsii-gel comparativ cu sistemul de microemulsie optimizată. Pentru acest studiu au fost utilizate patru modelele matematice. Deoarece se dorește utilizarea formulărilor studiate pentru aplicații cosmetice/ farmaceutice care să fie aplicate topic (aplicate direct pe piele), este esențială înțelegerea cineticii de eliberare a principiului activ.

A4.3. *(partea 1+2) Diseminare rezultate, articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI, participare la conferinţe naţionale/ internaţionale.*

ANUL 2022

Pentru anul 2022 programul nucleu intitutlat: „Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice" a fost alcătuit din trei faze:

- **Faza 5 - Sinteza și caracterizarea de nanoparticule din biopolimeri pentru cedare controlată a principiilor active.**

Activitățile acestei faze, a constat în elaborarea unor nanosisteme polimerice pe bază de biopolimeri avizați pentru utilizări în formulări dermato-cosmetice cu capacitate crescută de încapsulare a principiilor active hidrofile și hidrofobe.

Pentru atingerea obiectivului fazei s-au efectuat următoarele activități:

A5.1. Prepararea și caracterizarea unor nanoparticule polimerice din biopolimeri (exclusiv utilizați în dermato-cosmetologie de tipul chitosan, acid hialuronic, alginat și combinații).

A5.2. Selectarea unor combinații de polimeri și a condițiilor de reticulare adecvate pentru obținerea unor sisteme cu stabilitate crescută și a capacitate mare de încapsulare a principiilor active.

A5.3. Testarea biocompatibilității sistemelor de încapsulare obținute

Rezultatele preconizate pentru atingerea obiectivului fazei sunt: 1 Metoda/metodologie, 2 Formulări/Compoziţii și 1 articol trimis spre publicare.

- **Faza 6 - Realizarea unor produse pe bază de nanoparticule din biopolimeri și studiul profilelor de cedare ale principiilor active model selecționat**.

În cadrul acestei faze s-a propus elaborarea unor nanosisteme polimerice pe bază de biopolimeri avizați pentru utilizări în formulări dermato-cosmetice cu capacitate crescută de încapsulare a principiilor active hidrofile și hidrofobe.

Pentru atingerea obiectivului s-au efectuat următoarele activități:

A6.1. Obținerera și caracterizarea de nanoparticule din polimeri și amestecuri de polimer din substanțe macro,oleculare naturale pentru încapsularea de principii active hidrofile și hidrofobe și testarea diferitelor metode de realizare a încapsulării.

A6.2. Studiul influentei tipului de polimer, a caracteristicilor nanosistemelor, (dimensiune, morfologie) și a metodei de încapsulare asupra profilelor de cedare a principiilor active dermato-cosmetice încapsulate.

A6.3. Diseminarea rezultatele, articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI, participare la conferințe naționale/internaționale.

Rezultatele preconizate pentru atingerea obiectivului fazei sunt: 1 Metoda/metodologie, 2 Formulări/Compoziţii și 1 articol publicat.

- **Faza 7 - Optimizarea experimentelor pe bază de nanoparticule polimerice cu principii active hidrofobe și hidrofile și încapsularea în formulări pentru tratamentul transdermic. Partea I.**

Această fază a constat în optimizarea nanosisteme polimerice pe bază de biopolimeri avizați pentru utilizări în

formulări dermato-cosmetice cu capacitate crescută de încapsulare a principiilor active hidrofile și hidrofobe.

Pentru atingerea obiectivului s-au efectuat următoarele activități:

A7.1. Optimizarea nanosistemelor polimerice pentru asigurarea stabilității optime în formulări pentru tratamentul trasdermic (creme, geluri).

Rezultatele preconizate pentru atingerea obiectivului fazei sunt: 1 Metoda/metodologie, 2 Formulări/Compoziţii.

Activităţile PN 19.23.02.03 au fost finanţate parţial, astfel au fost finalizate doar 6 (faza 7 parţial) din cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

Obiectiv 3. Dezvoltarea de nanotehnologii pentru monitorizarea şi îmbunătăţirea calităţii vieţii

PN 19.23.03.01. Nanotehnologii cu aplicaţii în monitorizarea şi protecţia mediului (NanoEnv)

ANUL 2019

Obiectivul general al proiectului PN.19.23.03.01. - Nanotehnologii cu aplicații în monitorizarea și protecția mediului (NanoEnv)îl constituie dezvoltarea de nanomateriale inovatoare și tehnologii de depoluare, prin cercetări multi și trans-disciplinare, cu aplicații in managementul integrat al mediului si monitorizarea acestuia, respectand conceptul eco-inovării, și încadrându-se în Obiectivul principal 3 al Programului Nucleu ChemEnergent, respectiv Obiectivul 3: Dezvoltarea de nanotehnologii pentru monitorizarea si imbunatatirea calitatii vietii, cod obiectiv: PN.19.23.03.

Sistemul în care este conceput proiectul permite abordarea acestuia prin îndeplinirea a 4 obiective specifice, cu o singură aplicație finală, si anume imbunatatirea calitatii apei prin tratamente de indepartare a poluantilor organici si anorganici, aceste directii avand o solida interconectare. Conceptia acestui proiect se bazeaza pe o viziune moderna, de gasire a solutiilor eficiente axate pe consumuri de resurse ieftine si accesibile.

Obiectivele specifice prin care proiectul abordează scopul final, şi anume îmbunătăţirea calităţii apei prin tratamente de îndepărtare a poluanţilor organici şi anorganici sunt:

O1.Dezvoltarea de noi nanotehnologii pe bază de nanomateriale apatitice cu diferite structuri, capabile să îndepărteze şi poluanţi anorganici şi organici (metale grele, azotiţi, azotaţi şi compuşi organici rezultaţi din diferite procese de finisare a materialelor textile şi a producerii materialelor peliculogene).

O2. Obţinerea de sisteme fotocatalitice uşor scalabile la nivel pilot, optimizate pentru operare pe o regiune extinsă a spectrului luminii solare, utilizând surse de lumină în sistem mixt (artificial/natural) în scopul accelerării descompunerii fotochimice a unor specii chimice existente în fluxurile de apă provenită din activităţi industriale.

O3. Dezvoltarea modelelor experimentale de laborator pentru tratarea în vederea reutilizării a apelor uzate provenite din procese de vopsire a suporturilor textile din fibre naturale şi sintetice.

O4. Obţinerea unor arhitecturi carbonice nanostructurate (ACN) pentru adsorbţia şi conversia poluanţilor organici.

FAZA 1 - Dezvoltarea de protocoale de sinteza si caracterizare a nanoarhitecturilor pe baza de materiale apatitice

Prima faza a proiectului a constat din urmatoarele activităţi:

- dezvoltarea de protocoale de sinteza a materialelor apatitice cu proprietati controlate;
- dezvoltarea protocoalelor de caracterizare a materialelor;
- identificarea procedurilor de laborator pentru aplicarea materialelor sintetizate si caracterizate ca materiale utilizabile in protectia mediului;
- optimizarea parametrilor de sinteza;
- evaluarea modalitatilor de introducere a fazei magnetice in materialele apatitice;
- dezvoltarea tehnologiilor de laborator pentru obtinerea materialelor cu proprietati controlate.

FAZA 2 - Studii experimentale privind conversia hidrotermala a biomasei si caracterizarea analitica a produsilor de reactie din toate fazele materiale (solida, lichida si gazoasa).

A doua faza a constat in efectuarea de studii experimentale privind conversia hidrotermala a biomasei si caracterizarea analitica a produsilor de reactie din toate fazele materiale (solida, lichida si gazoasa). In acest scop au fost studiate si dezvoltate modele experimentale pentru tehnologii de conversie hidrotermala catalitica si necatalitica a biomasei lignocelulozice de tipul cocenilor de porumb, paielor de grau, salcie energetica etc. cu scopul identificarii unor compusi valorosi denumiti molecule-platforma (acid levulinic, furfural, hidroximetilfurfural, acid formic, acid

lactic), a unor produşi chimici „bio-based” (solvenţi, compuşi intermediari, compuşi bioactivi din bioresurse), precum si a unor materiale carbonice cu proprietati de adsorbtie si conversie a poluantilor organici in molecule-platforma pentru industria (bio)chimica.

FAZA 3 - Proiectarea, obtinerea si caracterizarea de materiale nanocompozite pe baza de dioxid de titan sensibilizat spectral avand rol de catalizator in procese fotochimice. Activităţile desfasurate au constat in: obtinerea de materiale fotocatalitice bazate pe TiO2 sensibilizate cu oxid de grafena (GO) folosind metode chimice, urmate de înglobarea materialelor în peliculogene stiren-acrilice (SA) pe baza de apa si testarea activităţii fotocatalitice în conditii de iradiere cu lumina vizibila LED.

FAZA 4 - Prepararea si caracterizarea unor noi tipuri de absorberi si catalizatori nanostructurati pe baza de oxizi metalici/ferite nanostructurate cu potentiale aplicatii in detoxifierea/epurarea apelor impurificate cu coloranti si auxiliari de vopsire si, prin intermediul structurilor obtinute, abordarea unor studii preliminare de distrugere a unor coloranti si auxiliari de finisare textila. Experimentele preliminare efectuate pe solutii model obtinute in laborator, in care se vor utiliza structurile realizate si se vor aplica tehnici care implica absorbtia sau cataliza pe nanostructuri de tip nanoparticule/nanocompozite, vor permite orientarea cercetarilor viitoare spre elaborarea modelului experimental de laborator.

ANUL 2020

FAZA 5 - Dezvoltarea unei tehnologii pentru sinteza hidrotermală a unor arhitecturi carbonice nanostructurate (ACN) pentru adsorbția compușilor organici *(prin carbonizare în prezența unor (bio)catalizatori - cărbune activ, din nanoceluloză bacteriană, enzime; prin polimerizarea unor monomeri în structura poroasă a arhitecturilor HTC)*

In cadrul acestei faze din cadrul **O4.** *Obţinerea unor arhitecturi carbonice nanostructurate (ACN) pentru adsorbtia si conversia poluantilor organici* al proiectului*,* s-au studiat și dezvoltat diferite modele experimentale pentru tehnologii de **conversie hidrotermală catalitică și necatalitică**, a biomasei lignocelulozice reprezentate de coceni de porumb și paie de grâu cu obținerea de **cărbune hidrotermal**, utilizat ulterior la obținerea de biomateriale carbonice poroase nanostructurate, denumite ***arhitecturi carbonice nanostructurate (ACN),*** având proprietăți adsorbant-catalitice pentru compuși organici poluanți ai apelor reziduale.

În cadrul obiectivului Fazei 5 s-a urmărit atingerea următoarelor obiective specifice:

- ***Materiale adsorbante carbonice*** cu capacitate de adsorbție / descompunere a poluanților țintă;

- ***Modele experimentale si functionale*** pentru materialele sintetizate și procesele de purificare ape;

- ***Atingerea unui know-how al proceselor de sinteză și adsorbție / descompunere*** a poluanților prevede ***experimente multiple și investigații complexe*** ale **proprietăților mecanico-fizico-chimice** de material, în strânsă legătură cu tipul adsorbant-catalitic al materialelor de interes dezvoltate prin proiect presupunând, de asemenea, cercetări și interacțiuni multi-dispciplinare și inter-departamentale pentru realizarea obiectivelor propuse.

Pentru atingerea obiectivelor propuse, cercetările s-au derulat pe mai multe directii, dupa cum urmeaza:

- studii experimentale pentru ***obținerea și caracterizarea de noi tipuri de absorberi și catalizatori nanostructurați*** pe bază de nanoparticule ale metalelor nobile, active catalitic, oxizi metalici, fixate în structuri carbonice nanostructurate;

- studii experimentale pentru obținerea și caracterizarea de noi tipuri de ***umpluturi*** și/sau ***membrane carbonice adsorbant-catalitice***;

- studii experimentale privind ***adsorbția/descompunerea unor coloranți*** din ape rezultate din procese de vopsire cu coloranți pentru suporturi textile naturale și sintetice (umpluturi absorbante, catalizatori nanostructurați și membrane polimerice cu sau fără nanoparticule de metale nobile, oxizi metalici în materiale carbonice nanostructurate);

-studii experimentale pentru ***optimizarea parametrilor proceselor*** de adsorbție/descompunere a colorantilor si auxiliarilor de finisare;

- studii experimentale pentru ***reducerea conținutului de coloranți*** de la vopsirea pe soluții sintetice-model, obținute în laborator, prin tehnici care implică absorbția sau cataliza pe nanostructuri de tip nanoparticule/nanocompozite și filtrarea prin membrane semipermeabile carbonic-metalice;

- studii experimentale de ***sinteză și caracterizare a unor noi tipuri de umplutură adsorbantă și/sau membrane compozite*** pe bază de biocărbune / cărbune hidrotermal (HTC), cu sau fără nanoparticule metalice prin tehnologii „verzi”, nepoluante, care utilizează ca materii prime surse regenerabile de biomasă reziduală;

- studii experimentale de ***adsorbție/descompunerea poluanților*** din ape prin procese fizice clasice/bio/catalitice, care implică adsorbția și/sau cataliza de contact a contaminanților reținuți pe umpluturile carbonice / membranele nanostructurate;

- studii experimentale pentru ***identificarea parametrilor*** care influențează procesele de sinteză, activare, performanțele catalitice, regerearea biomaterialelor, cum ar fi: concentrații, debite, timp de reacție / contact, temperatura, presiunea;

- ***evaluarea eficienței proceselor de adsorbție/descompunere*** a poluanților de către biomaterialele carbonice catalitice,și optimizarea proceselor.

Acest obiectiv din cadrul proiectului se va finaliza cu modelul experimental al unor ***tehnologii pentru sinteza hidrotermală a unor biomateriale carbonice adsorbant-catalitice***, denumite **arhitecturi carbonice nanostructurate (ACN)**, destinate realizării unor **umpluturi pentru cartușe sau membrane** carbonic-metalice cu rol în **adsorbția și/sau descompunerea coloranților din apele reziduale** rezultate din industria textilă.

FAZA 6 - Realizarea de experimente la scara laborator pentru distrugerea fotocatalitica a unor contaminanti din ape rezultate din procese de vopsirea cu coloranti reactivi a unor materiale textile,evaluarea performantelor materialelor fotocatalitice si selectarea sistemelor fotocatalitice in functie de aplicatie/ performante.

Faza 6 de executie se circumscrie obiectivului specific 2 al proiectului, şi anume O2. Obtinerea de sisteme fotocatalitice usor scalabile la nivel pilot, optimizate pentru operare pe o regiune extinsa a spectrului luminii solare, utilizand surse de lumina in sistem mixt (artificial/natural) in scopul accelerarii descompunerii fotochimice a unor specii chimice existente in fluxurile de apa provenita din activităţi industriale.

In cadrul obiectivului 2, in aceasta etapa de derulare a proiectului s-au desfasurat activităţi de:

➔ Conducerea de experimente la scara laborator pentru distrugerea fotocatalitica a unor specii chimice de contaminanti model in conditii de iluminare artificiala (care simuleaza lumina solara) si evaluarea performantelor materialelor fotocatalitice (eficienta, durabilitate, reciclabilitate, etc.).

FAZA 7 - Prepararea si caracterizarea unor noi tipuri de membrane compozite pe baza de polisulfona, cu sau fara nanoparticule metalice pentru utilizarea potentiala in tehnologii „verzi". Studii experimentale de distrugere a unor coloranti si auxiliari de finisare textila pe structurile preparate, pentru optimizarea activităţii adsorbante

Faza 7 de execuţie face parte din obiectivul specific al proiectului O3. Dezvoltarea modelelor experimentale de laborator pentru tratarea in vederea reutilizării a apelor uzate provenite din procese de vopsire a suporturilor textile din fibre naturale si sintetice. Obiectivul fazei a constat in prepararea si caracterizarea unor noi tipuri de membrane compozite pe baza de polisulfona, cu sau fara nanoparticule metalice pentru utilizarea potentiala in tehnologii „verzi" si, prin intermediul structurilor obtinute, abordarea unor studii experimentale de distrugere a unor coloranti si auxiliari de finisare textila pe structurile preparate, pentru optimizarea activităţii adsorbante.

Studiile experimentale abordate in cadrul acestei faze de executie a proiectului au avut urmatoarele obiective:

- obtinerea unor membrane de polisulfona ca atare sau stratificata cu magnetita nanostructurata;

- efectuarea de teste de retentie a colorantului Direct Orange 26 (DO-26) pe membranele de polisulfona obtinute;

- teste de fotodegradare a Direct Orange 26 trecut prin membrana realizata.

FAZA 8 - Aplicarea materialelor dezvoltate si dezvoltarea preliminara a tehnologiilor de depoluare ape incarcate cu poluanti organici/anorganici

Obiectivul specific pentru aceasta fază, care face parte din O1.Dezvoltarea de noi nanotehnologii pe bază de nanomateriale apatitice cu diferite structuri, capabile să îndepărteze şi poluanţi anorganici şi organici (metale grele, azotiţi, azotaţi şi compusi organici rezultati din diferite procese de finisare a materialelor textile si a producerii materialelor peliculogene) al proiectului, este aplicarea materialelor dezvoltate şi dezvoltarea preliminară a tehnologiilor de depoluare ape incarcate cu poluanti organici/anorganici (realizarea preliminara a tehnologiei de indepartare poluanti organici; cercetari privind influența parametrilor operationali - pH, concentrația de poluanți, doza adsorbant, temperatura, etc. asupra capacitatii de indepartare a poluantilor organici; realizarea preliminara a tehnologiei de indepartare poluanti anorganici; cercetari privind influența parametrilor operationali (pH, concentrația de poluanți, doza adsorbant, temperatura, etc. asupra capacitatii de indepartare a poluantilor anorganici; influenta parametrilor operationali de obtinere a materialelor asupra performantei tehnologiei), activităţile fiind axate pe experimente ce au condus la indeplinirea acestuia.

ANUL 2021

FAZA 9 - Optimizarea unui sistem fotocatalitic cu eficienta ridicata in domeniul vizibil al spectrului solar pentru fotodegradarea unor efluenti aposi rezultati din procese de vopsire reactiva a materialelor textile

Faza 9 de executie a proiectului vizeaza obiectivul specific - O2. Obtinerea de sisteme fotocatalitice usor scalabile la nivel pilot, optimizate pentru operare pe o regiune extinsa a spectrului luminii solare, utilizand surse de lumina in sistem mixt (artificial/natural) in scopul accelerarii descompunerii fotochimice a unor specii chimice existente in fluxurile de apa provenita din activităţi industriale.

In cadrul obiectivului specific - O2, au fost derulate urmatoarele activităţi:

➔ Proiectarea, obtinerea si caracterizarea de materiale nanocompozite pe baza de dioxid de titan sensibilizat spectral avand rol de catalizator in procese fotochimice.

➔ Conducerea de experimente la scara laborator pentru distrugerea fotocatalitica a unor specii chimice de contaminanti model in conditii de iluminare artificiala (care simuleaza lumina solara) si evaluarea performantelor materialelor fotocatalitice (eficienta, durabilitate, reciclabilitate, etc.).

In aceasta faza de executie au fost concepute noi compozite de tip TiO_2-GO avand ancorate nanoparticule metalice si oxizi ai metalelor tranzitionale, cu scopul clar de a creste activitatea fotocatalitica sub actiunea radiatiei vizibile a spectrului si prin separarea eficienta sarcinilor generate la interactia semiconductorilor cu radiatia luminoasa.

In acest sens, a fost avuta in vedere o metoda de co-dopare cu ioni ai metalelor tranzitionale si oxizi metalici pentru preluarea electronilor generati in banda de conductie a semiconductorului de dioxid de titan si transferarea acestora substratului de oxid de grafena. In cazul obtinerii de nanoparticule metalice la suprafata GO prin reducere cu hidrazina, hidrura de litiu-aluminiu, etc., are loc si reducerea GO la rGO. Aceasta are drept efect separarea eficienta a electronilor de golurile generate in banda de valenta la iradiere cu lumina UV-Vis, ceea ce are ca rezultat cresterea eficientei fotocatalizatorilor de tip compozit.

Pentru atingerea obiectivului au fost efectuate teste de fotodescompunere catalitica a unor contaminanti model, la iradiere cu lumina din domeniul UV-Vis (lumina solara simulata - lampa cu arc-xenon ATLAS NXe 2000 HE cu spectru de emisie exclusiv in domeniul 300 nm ≤ λ ≤ 800 nm, cu o iradianta E = (42 ± 0,5) W / m^2 la nivelul probei testate).

Verificarea activităţii fotocatalitice s-a facut mai intai utilizand Albastru Metilen (MB), standard adoptat international pentru astfel de masuratori. Pe baza rezultatelor anterioare a fost aplicata o metoda de evaluare a activităţii fotocatalitice pornind de la standardele DIN 52980:2008-10, respectiv ISO 10678 – 2010 referitoare la descompunerea colorantului MB in solutie apoasa la iradiere cu lumina din domeniul UV.

Analizand rezultatele obtinute, este evident ca introducerea dopantilor de tipul metalelor tranzitionale are un rol pozitiv in transferul de electroni din banda de conductie a semiconductorului catre GO/rGO ceea ce intarzie procesele de recombinare electron-gol la nivelul fotocatalizatorului. Pe baza rezultatelor obtinute a fost stabilita Compoziţia care prezinta cea mai buna activitate fotocatalitica, Compoziţie ce a fost utilizata la obtinerea unui material peliculogen cu efect fotocatalitic, pentru care s-a elaborat tehnologia de laborator.

Acoperirile active fotocatalitice obtinute raspund unor deziderate stabilite prin propunerea de proiect, cum ar fi:

- au stabilitate mecanica si chimica adecvata, care nu impieteaza asupra activităţii acoperirii;
- activitate fotocatalitica mare chiar si in conditii de iluminare slaba si in absenta radiatiei ultraviolete;
- aderenta buna la substraturi, rezistente mari la lumina si la intemperii, eficienta fotocatalitica mare si durabilitate;
- nu degradeaza prin efect fotocatalitic substraturile pe care se aplica;
- prezinta o stabilitate mare a dispersiilor la stocare, inghet si la actiunea microorganismelor si se incadreaza intr-o clasa de risc ecotoxicologic redusa;

activitatea fotocatalitica este ridicata atat in conditii de iluminare exterioare, cat si in cazul iluminarii artificiale din spatiile interioare si se mentine la un nivel bun un timp suficient de lung (> 1 an).

FAZA 10 - Inactivarea/distrugerea concentrata prin procese fizice clasice/fotochimice implicand fotooxidarea sensibilizata a contaminantilor retinuti pe membranele realizate. Evaluarea eficientei proceselor de distrugere si selectia variantelor optime de proces

Obiectivul fazei de executie PN.19.23.03.01.10, la proiectul „Nanotehnologii cu aplicatii in monitorizarea si protectia mediului” a constat in efectuarea de experimentari de laborator pentru inctivarea/distrugerea concertata

prin procedee fizice clasice/fotochimice care implica fotooxidarea sensibilizata a contaminantilor retinuti pe membrane realizate in etapele anterioare de cercetare.

Activităţile efectuate au constat in:

➔ stabilirea retetei de laborator de obtinere a magnetitei cu dimensiuni nanometrice, catalizator pentru degradarea contaminantilor de tipul colorantilor azoici, printr-un procedeu prietenos fata de mediu, in care etapa de coprecipitare se realizeaza in prezenta de fitocomponente din extracte de plante;

➔ utilizarea de procedee fizice de adsorbtie pe rasini schimbatoare de ioni si de degradare fotocatalitica a solutiilor cu coloranti prin intermediul nanoparticulelor de magnetita/ferita;

➔ identificarea variantei optime de laborator pentru distrugerea/inactivarea colorantului Direct Orange 26.

FAZA 11 - Dezvoltarea de tehnologii de depoluare si de modele experimentale privind utilizarea materialelor apatitice sintetizate

Obiectivul general al temei de cercetare este dezvoltarea de nanotehnologii si nanomateriale cu aplicații practice in procedeele de depoluare, prin cercetări multi și trans-disciplinare, la granița dintre chimie şi alte domenii, cum ar fi protecția mediului, inginerie chimica, știința materialelor, etc cu aplicații in managementul integrat al mediului si monitorizarea acestuia, respectând conceptul eco-inovarii. Sistemul in care este conceput proiectul permite abordarea acestuia prin îndeplinirea a 4 obiective specifice, cu o singura aplicație finala, si anume îmbunătățirea calității apei prin tratamente de îndepărtare a poluanților organici si anorganici, aceste direcții având o solida interconectare.

Obiectivul specific este dezvoltarea de tehnologii de depoluare si de modele experimentale (optimizarea tehnologiei de depoluare propuse prin cuantificarea concentrației de poluant din apa; optimizarea tehnologiei de depoluare propuse prin cuantificarea concentrației de poluant adsorbit; studiul cineticii de adsorbție pentru diverse poluanți din soluții sintetice și matrici complexe; optimizarea tehnologiei de obținere materiale in funcție de rezultatele obținute).

FAZA 12 - Dezvoltarea unei tehnologii pentru retinerea poluantilor organici din efluentii industriali utilizand cartuse cu umpluturi ACN si alte tipuri de materiale sintetizate in cadrul proiectului

În această fază au fost realizate, caracterizate și testate 4 cartușe filtrante pe baza rețetelor optime de nanomateriale carbonice din faza anterioară obținute prin conversia hidrotermală a biomasei reziduale, nanostructurate suplimentar cu biopolimeri de tipul nanocelulozei bacteriene. Materiale carbonice micro/ mesoporoase cu arhitecturi nanostructurate au fost testate ca umpluturi pentru adsorbția și/sau conversia poluanților în compuși nepoluanți, utilizând colorantul metiloranj ca model experimental de poluant datorită semnalelor puternice și specifice pentru diverse metode analitice de caracterizare fizico-chimică, atât în soluție, cât și în materiale solide de tipul nanomaterialelor carbonice utilizate ca material adsorbante. În cadrul obiectivului Fazei 12 s-a urmărit atingerea următoarelor obiective specifice:

- *Cartușe cu materiale adsorbante carbonice* cu capacitate de adsorbție în strat fix a unui colorant, substanță chimică-model pentru compușii poluanți din ape de suprafață;

- *Modele experimentale și funcționale* pentru cartușele de materiale carbonice nanostructurate sintetizate și pentru procesele de purificare a apelor de suprafață;

- *Atingerea unui know-how al proceselor de sinteză și adsorbție / descompunere* a poluanților prevede *experimente multiple și investigații complexe* ale proprietăților morfo-fizico-chimice de material, în strânsă legătură cu tipul adsorbant cu potențial fotocatalitic al materialelor de interes dezvoltate prin proiect presupunând, de asemenea, cercetări și interacțiuni multi-disciplinare și inter-departamentale pentru realizarea obiectivelor propuse.

Pentru atingerea obiectivelor propuse, cercetările s-au derulat pe mai multe directii, după cum urmează:

- studii experimentale pentru *obținerea catitativă și caracterizarea avansată a nanomaterialelor carbonice cu cele mai bune proprietăți adsorbante și de material* pe bază de nanostructuri carbonice - biopolimeri utilizate ca umpluturi de cartușe filtrante;

- studii experimentale pentru *identificarea parametrilor* care influențează procesele de sinteză, activare, performanțele catalitice, regerearea biomaterialelor, cum ar fi: concentrații, debite, timp de reacție / contact, temperatura, presiunea;

- *evaluarea eficienței proceselor de adsorbție/descompunere* a poluanților de către biomaterialele carbonice catalitice,și optimizarea proceselor.

- studii experimentale pentru obținerea și caracterizarea unor cartușe funcționale cu *umpluturi adsorbante, a proprietăților de curgere și adsorbție prin strat fix de umplutură din nanomateriale carbonice* a coloranților și/sau auxiliarilor de finisare prin analiza distribuției poluantului în strat fix de umplutură pentru cartușe filtrante;

- studii experimentale pentru *optimizarea parametrilor proceselor* de adsorbție/descompunere *și a potențialului de regenerare termo/fotocatalitică* pentru etapa următoare de degradare/conversie în compuși nepoluanți sau cu potențial de reutilizare.

Conform estimărilor, acest obiectiv din cadrul proiectului s-a finalizat cu modelul experimental al unei *tehnologii de filtrare prin cartușe cu umplutură din biomateriale carbonice nanostructurate adsorbante și potențial termo/fotocatalitic*, denumite arhitecturi carbonice nanostructurate (ACN), potențialul termo/fotocatalitic urmând a fi testat în ultima etapă pentru degradarea sau conversia unor poluanți în compuși nepoluanți sau cu potențial de reutilizare.

În rezumat, în această fază s-au sintetizat *materiale carbonice suplimentare* pe baza *rețetelor optime* din faza anterioară pentru *umplerea unor cartușe* cu cantități semnificative de material carbonic adsorbant, respectiv pentru analize fizico-chimice specifice. *Patru tipuri de nanomateriale carbonice* cu cele mai bune capacități adsorbante anterior demonstrate prin contactare cu amestecare perfectă (batch) și analize specifice (XRF, XRD, TEM-EDX, FTIR, TGA, BET, UV-Vis) au fost codificate în prezentul raport sub forma K1, K2, K3, K4 cu scopul realizării unor cartușe adsorbante depoluante din materiale carbonice nanostructurate. Întrucât echipamentul ASIA-Syrris de chimie în flux, prevăzut cu două seturi de pompe cu piston și debit controlabil, presiune controlată până la 20 atm, coloană de sticlă termorezistentă cu rol de suport de cartuș și frite microporoase superioare și inferioare, coloană amplasată în suportul unui reactor pe care s-ar fi putut efectua experimente de adsorbție în strat fix și regenerare termo-chimică a stratului de cărbune adsorbant, nu a fost disponibil în anul curent pentru astfel de experimente, s-a apelat la un plan de contingență prin realizarea unor cartușe carbonice ca umpluturi în seringi de 10 mL pe principiul "kit de supraviețuire" (survival kit) sau kit filtrant portabil pentru decontaminarea apelor de suprafață în scopul obținerii unei ape relativ potabile în regim de urgență.

Tehnologiile anterior dezvoltate de conversie hidrotermală a biomasei lignocelulozice reprezentate de coceni de porumb și paie de grâu au condus la obținerea de cărbune hidrotermal micro/mesoporos adsorbant, codificat în prezentul raport sub forma K3 (HTP 20h 200°C) și K4 (HTP 4h 200°C). Amestecarea cărbunelui hidrotermal cu nanoceluloză bacteriană hidrofilă (și alți biopolimeri de tipul alginat de Na), urmată de carbonizarea hidrotermală secundară a condus la obținerea de biomateriale carbonice poroase nanostructurate, denumite arhitecturi carbonice nanostructurate (ACN) și codificate K1 (HB 20h 250°C) și K2 (HB 20h 200°C) în prezentul raport, având proprietăți adsorbante și potențial de descompunere fotocatalitică a compușilor organici poluanți ai apelor reziduale pe baza unor benzi energetice identificate (energetic gaps), potențial ce va fi investigat în cadrul celui de-al patrulea obiectiv al proiectului.

ANUL 2022

Activitățile prevăzute în cadrul fazei de execuție PN.19.23.03.01.13 a proiectului „Nanotehnologii cu aplicații în monitorizarea și protecția mediului” au fost desfășurate în scopul elaborării modelului experimental / tehnologiei de decontaminare a apelor reziduale ce conțin coloranți și auxiliari de finisare, compuși rezultați din procesul de aplicare a acestora pe suport textil din fibre naturale și sintetice. De asemenea, evaluarea impactului de mediu generat de epurarea acestor ape uzate a fost evaluat în cadrul acestei etape.

În urma analizei contextului tehnic din domeniul nanotehnologiilor de epurare a apelor reziduale impurificate cu diverși coloranți din industria textilă, s-a putut concluziona faptul că se poate obține o îndepărtare eficientă a acestora prin utilizarea într-o metodă fizică a nanoparticulelor magnetice de tipul feritelor, înglobate in membrane polimerice pe bază de polisulfonă.

După finalizarea părții experimentale a proiectului, a fost elaborat fluxul tehnologic cu fazele aferente pentru decontaminarea apelor reziduale, obținute dintr-o probă de sol-colorant. A fost utilizat sistemul fotocatalitic cu eficiența cea mai ridicată, conform rezultatelor obținute. Fotocatalizatorul se poate recupera cu ușurință după un ciclu de iradiere a soluției de colorant, prin operații simple de spălare cu apă ușor acidulată care reface capacitatea foto-catalitică.

Descrierea procesului tehnologic a inclus detalii referitoare la componenții sistemului fotocatalitic, la mecanismului tehnologic, a cineticii și a mecanismului de reacție si, respectiv, cu privire la impactul de mediu al coloranților sintetici eliminați necontrolat.

Faza 14 - *Demonstrarea funcţionalităţii soluţiilor propuse (privind utilizarea materialelor apatitice în procedee de depoluare) prin evaluarea performanţei tehnologice la scală de laborator*

Obiectivul general al temei de cercetare este dezvoltarea de nanotehnologii si nanomateriale cu aplicații practice in procedeele de depoluare, prin cercetări multi și trans-disciplinare, la granița dintre chimie şi alte domenii, cum ar fi protecția mediului, inginerie chimica, știința materialelor, etc cu aplicații in managementul integrat al mediului si monitorizarea acestuia, respectând conceptul eco-inovarii. Sistemul in care este conceput proiectul permite abordarea acestuia prin îndeplinirea a 4 obiective specifice, cu o singura aplicație finala, si anume îmbunătățirea calității apei prin tratamente de îndepărtare a poluanților organici si anorganici, aceste direcții având o solida interconectare.

O1.A4. Demonstrarea funcţionalitatii solutiilor propuse prin evaluarea performantei tehnologice la scala de laborator (demonstrarea fezabilității tehnologiei de tratare a apei utilizand materiale optimizate; evaluarea rezultatelor obținute si implementarea unor corectii sau imbunatatiri ale produselor si tehnologiei; evaluarea posibilitatilor de regenerare a materialelor utilizate prin evaluarea procedurilor de utilizare a poluantului din materialul adsorbent si a poluantului extras din apa contaminata; cercetari preliminare de transpunere a funcţionalitatii sistemului propus de la scala laborator la scala pilot).

Faza 15 - Dezvoltarea unei tehnologii pentru conversia hidrotermală (catalitică şi necatalitică) în molecule-platformă a poluanţilor organici absorbiţi în materialele ACN.

Obiectivul fazei ***PN.19.23.03.01.(15) corespunde obiectivului principal O4.A4. Dezvoltarea unei tehnologii pentru conversia hidrotermală (catalitică şi necatalitică) în molecule-platformă a poluanţilor organici adsorbiţi în materialele ACN.*** În această fază au fost realizate trei tehnologii de adsorbție-conversie a uleiului de gătit uzat ca model de poluant organic frecvent al apelor menajere și de suprafață, respectiv ***o tehnologie necatalitică*** pe bază de arhitecturi carbonice nanostructurate ACN obținute și caracterizate în etapele anterioare, ***o tehnologie biocatalitică*** pe bază de ACN și $CaCO_3$ sub formă de coji de ou mărunțite fin și hidrocarbonizate, și o ***a treia tehnologie catalitică hibridă*** derivată din tehnologia 2, având în plus nanoparticule de Au stabilizate în citrat cu rol de nanocentri inițiatori catalitici și $NaBH_4$ ca agent reducător pentru grupări carbonil și esterice din ulei.

Capacitatea adsorbantă a celor trei tipuri de nanocatalizatori este asigurată în principal de materialele carbonice ACN cu caracter puternic hidrofob conferit de structurile aromatice ligno-celulozice din biomasa hidrocarbonizată, și a fost evaluată prin contactare directă cu ulei de gătit uzat până la saturație, respectiv obținerea unei paste omogene fluide cu ușor exces de ulei. Pasul următor a fost conversia hidrotermală a sistemelor ACN-Cat-Ulei cu scopul principal de descompunere ne/catalitică a uleiului uzat în rol de poluant organic și obținerea unor compuși reutilizabili și molecule-plaformă cu potențial de biorafinare.

În cadrul obiectivului Fazei 15 s-a urmărit atingerea următoarelor **obiective specifice**:

➔ ***Obținerea unor materiale adsorbante carbonice-hibride*** cu capacitate de adsorbție a uleiului de gătit uzatca model pentru compușiorganici poluanți din ape de suprafață;

➔ ***Obținerea unor materiale carbonice adsorbante biocatalitice / hibride*** pentru descompunerea poluanților organici în compuși nepoluanți / reutilizabili;

➔ ***Atingerea unui know-how al proceselor de sinteză și adsorbție / descompunere biocatalitică / hibridă*** a poluanților organici prinexperimente în diferite condiții de reacție și investigații analiticeale proprietăților morfo-fizico-chimice de material, în strânsă legătură cu tipul de adsorbant cu potențial bio/foto/catalitic al materialelor de interes dezvoltate prin proiect.

Pentru atingerea obiectivelor propuse, cercetările s-au derulat pe mai multe direcții, după cum urmează:

- studii experimentale pentru ***obținerea cantitativă și caracterizarea avansată a unor nanomateriale carbonice-hibride cu proprietăți adsorbante și catalitice***pe bază de arhitecturi carbonice nanostructurate ACN, $CaCO_3$ din coji de ou în rol de biocatalizator anorganic, nanoparticule de Au ca inițiator catalitic și $NaBH_4$ ca agent reducător pentru grupări carbonil și esterice din ulei uzat;

- studii experimentale pentru ***identificarea parametrilor*** care influențează procesele de sinteză, adsorbție, activare, performanțele bio/catalitice, regenerarea biomaterialelor, parametri precum: concentrații, rapoarte volumetrice, timp de reacție / contact, temperatura, presiunea;

- ***evaluarea eficienței proceselor de adsorbție și descompunere*** a poluanților organici de către biomaterialele carbonice catalitice / hibride, și optimizarea proceselor;

- studii experimentale pentru dezvoltarea și optimizarea unor Compoziții de materiale carbonice ACN-$CaCO_3$-NPAu-$NaBH_4$, respectiv a unor tehnologii deadsorbție-descompunere a uleiului de gătit rezidual în compuși

nepoluanți reutilizabili prin biorafinare pentru aditivi de biodiesel de tipul FAME (fatty acid methyl esters) - metil-esteri ai acizilor grași.

Faza 16 - Dezvoltarea unei tehnologii de laborator uşor scalabile la nivel pilot pentru tratarea apei contaminate cu diferite specii chimice rezultate din diferite procese de finisare a materialelor textile şi a producerii materialelor peliculogene – PARTILE I si II

Faza 16 de executie se circumscrie obiectivului specific 2 al proiectului, si anume :

O2. Obținerea de sisteme fotocatalitice usor scalabile la nivel pilot, optimizate pentru operare pe o regiune extinsa a spectrului luminii solare, utilizand surse de lumina in sistem mixt (artificial/natural) in scopul accelerarii descompunerii fotochimice a unor specii chimice existente in fluxurile de apa provenita din activitati industriale.

Importanta proceselor fotocatalitice in aplicatii industriale a crescut constant in ultimii ani datorita imbunatatirilor performantelor materialelor fotoactive, gratie progreselor fara precedent intregistrate in domeniul nanotehnologiilor. Astfel, ca urmare a posibilitatilor uriase de modificare la nivel nanometric a designului materialelor fotocatalitice au fost obținute sisteme cu eficienta imbunatatita semnficativ care si-au gasit aplicatii in foarte multe directii, pornind de la obținerea suprafetelor cu autocuratare si cu proprietati antimicrobiene, pana la materiale pentru purificarea aerului si a apei.

Combaterea poluarii reprezinta unul dintre domeniile in care si-au gasit aplicatie sistemele fotocatalitice. Procesele fotochimice in care se utilizeaza fotonii din radiatia solara, din surse artificiale de lumina sau din sisteme energetice mixte sunt utilizate pe scara tot mai larga mai ales pentru tratarea apelor reziduale, uzate sau contaminate cu substante organice sau anorganice, intrucat este demonstrat faptul ca apa este principalul vector prin care se propaga contaminarea de la sursa poluatoare.

In cadrul obiectivului 2, au fost derulate următoarele activităţi:

- Proiectarea, obținerea si caracterizarea de materiale nanocompozite pe baza de dioxid de titan sensibilizat spectral avand rol de catalizator in procese fotochimice.

- Conducerea de experimente la scara laborator pentru distrugerea fotocatalitica a unor specii chimice de contaminanti model in conditii de iluminare artificiala (care simuleaza lumina solara) si evaluarea performantelor materialelor fotocatalitice (eficienta, durabilitate, reciclabilitate, etc.).

- Selectarea sistemelor fotocatalitice in functie de aplicatie/performante si optimizarea unui sistem fotocatalitic cu eficienta ridicata in domeniul vizibil al spectrului solar pentru aplicatii de depoluare a apei.

- Dezvoltarea unei tehnologii de laborator usor scalabile la nivel pilot pentru tratarea apei contaminate cu diferite specii chimice rezultate din diferite procese de finisare a materialelor textile si a producerii materialelor peliculogene.

Obiectivul fazei de cercetare il reprezinta - Dezvoltarea unei tehnologii de laborator uşor scalabile la nivel pilot pentru tratarea apei contaminate cu diferite specii chimice rezultate din diferite procese de finisare a materialelor textile şi a producerii materialelor peliculogene

Activităţile PN 19.23.03.01 au fost finanţate în totalitate, astfel că au fost finalizate toate cele 16 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.03.02. Senzori şi biosenzori inovativi pentru determinarea unor compuşi toxici de tipul aminelor biogene şi disruptorilor endocrini din alimente şi mediu

ANUL 2019

Prezentul proiect vine in intampinarea preocuparii de realizare a unor dispozitive miniaturizate pentru screening-ul rapid de amine biogene si perturbatori endocrini din alimente si mediu, aducand elemente noi si de interes, prin functionalizarea senzorilor cu nanomateriale hibride inovative si prin exploatarea caracteristicilor analitice ale acestora in vederea detectiei cat mai sensibile a unor compusi toxici.

In cadrul fazelor efectuate in anul 2019 la acest proiect, activităţile derulate au avut in vedere 2 obiective principale, si anume:

1. Evaluarea tipurilor de nanomateriale apte pentru modificarea chimica a electrozilor serigrafiati; si

2. Realizarea senzorilor modificati chimic cu matricea nanocompozita si elaborarea strategiei de imobilizare a bioreceptorilor.

In acest sens, in continuare vor fi descrise activităţile desfasurate pentru atingerea obiectivelor propuse.

FAZA 1 - Evaluarea tipurilor de nanomateriale apte pentru modificarea chimica a electrozilor serigrafiati

Pentru realizarea primului obiectiv, intr-o prima abordare, s-a efectuat o evaluare a caracteristicilor electrochimice ale unor nanomateriale de carbune (nanotuburi, nanofibre, si nanopanglici de grafene), prin modificarea chimica a suprafetei electrozilor serigrafiati din pasta de carbune. Mai departe s-a realizat depunerea unor nanoparticule metalice, prin interactie electrostatica sau adsorbtie, in vederea imbunatatirii caracteristicilor analitice ale senzorilor dezvoltati pentru detectia analitilor de interes.

Proprietatile unice ale acestor nanomateriale de carbune sunt atribuite suprafetei extreme de mari per unitate de masa, si proprietatilor mecanice, electrice, optice si catalitice pe care le poseda, toate acestea conferind posibilitatea de a fi utilizate pentru detectia unei game largi de contaminanti ai mediului si din produse alimentare. Nanomaterialele prezinta o buna biocompatibilitate, fiind utilizate mai departe la imobilizarea biomoleculelor pentru realizarea biosenzorilor.

Provocarea cu adevarat considerabila in realizarea de biosenzori electrochimici consta in obtinerea unei Comunicări electrice cat mai bune intre bioreceptor si suprafata chimic modificata a senzorului. Prin utlizarea acestor nanomateriale s-a urmarit imbunatatirea Comunicării electrice la suprafata senzorilor functionalizati chimic.

In aceasta etapa a fost realizat un studiu despre posibilitatea solubilizarii nanomaterialelor de carbon, folosindu-se o serie de solventi. Pentru ca nanomaterialele de carbon sa fie mai usor dispersate in lichid, este necesara atasare fizica sau chimica a anumitor molecule sau grupari fuctionale, fara a schimba semnificativ proprietatile dorite ale acestor nanomateriale. In acest sens s-a realizat o prima functionalizare a nanotuburilor de carbon si a nanoanglicilor de carbon cu nanoparticule de argint. Prin acest proces de functionalizare s-a urmarit obtinerea unui material multifunctional cu structura uniforma, cu un comportament electrocatalitic imbunatatit ce permite accelerarea transferului de electroni la suprafata electrodului serigrafiat, datorita efectelor sinergetice ale nanomaterialului hibrid.

- ***FAZA 2 - Realizarea senzorilor modificati chimic cu matricea nanocompozita si elaborarea strategiei de imobilizare a bioreceptorilor***

In vederea realizarii celui de-al doilea obiectiv, s-a realizat functionalizarea electrozilor serigrafiati din pasta de carbune cu materiale multifunctionale, bazate pe functionalizarea nanomaterialelor de carbon cu nanoparticule metalice si polielectroliti în vedere obtinerea unor materiale multifuncționale cu structură uniformă, cu comportamente electrocatalitice îmbunatățite ce permit accelerarea transferului de electroni la suprafața electrozilor serigrafiați, datorită efectelor sinergetice ale nanomaterialului hibrid.

Astfel, nanomaterialele studiate in prima faza, nanotuburile si nanopanglicile de carbon au fost functionalizate cu nanoparticule de aur Nanomaterialele de tipul nanomaterialelor de carbon (nanotuburi de carbon – CNT, nanofibre, nanopanglici si grafene), nanoparticulelor metalice (MNP-Au, Ag, Pt, etc) si ai oxizilor metalici (CeO, Fe2O3, TiO2, etc) si nanocompozitelor, pot fi utilizate ca instrumente catalitice, platforme de imobilizare sau ca *etichete* optice sau electroactive pentru a obtine sensibilitate, stabilitate si selectivitate crescuta in detectia compusilor de tipul aminelor biogene si xenoestrogeni. Ca elemnt de recunoastere biologica pot fi folositi receptori sau proteine de transport tinta, de care se leaga acesti compusi, permitandu-ne astfel sa monitorizam capacitatea toxica sau de perturbare endocrina a unuia sau mai multor compusi chimici dintr-o proba. Astfel, receptorul estrogen uman de tip α (ERα), enzima peroxidaza din hrean (HRP) si aptameri specifici vor fi imobilizati pe suprafata electrozilor de lucru functionalizata cu nanomateriale, fiind capabili sa interactioneze cu compusi *xeno* si *fito* estrogeni.

ANUL 2020

In cadrul fazelor prevazute pentru anul 2020 in cadrul acestui proiect s-a avut in vedere functionalizarea chimica a senzorilor cu nanomaterial hibrid pe baza de nanomaterial pe baza de alotropi ai carbonului (grafene, nanotuburi, nanofibre) si nanoparticule metalice (Ag, Au, Pt). Senzorii astfel obtinuti au fost caracterizati din punct de vedere morfostructural si electrochimic, optimizati si utilizati pentru detectia sensibila, reproductibila si selectiva a apei oxigenate, un analit important implicat in detectia atat a aminelor biogene cat si a endocrin disruptorilor.

- ***FAZA 3 - Caracterizarea si optimizarea morfologica, structurala si electrochimica a senzorilor modificati chimic cu nanomateriale hibride***

Dezvoltarea nano-(bio)senzorilor se bazeaza pe utilizarea nanomaterialelor direct ca elemente sensibile sau ca materiale asociate pentru detectia specifica a interactiilor moleculare care au loc la nano-scara. Nanomaterialele avansate includ nanoparticule metalice, de oxizi ai metalelor, polimerice, semiconductori si ceramice, nanofire, nanotuburi, quantum dots si compozite ale acestor materiale. Proprietatile unice ale nanomaterialelor sunt atribuite suprafetei foarte mari per unitate de greutate, precum si proprietatilor lor mecanice, electrice, optice si catalitice, toate acestea oferind oportunitati de a fi utilizate pentru detectia unui spectru larg de contaminanti si toxine, din

mediu si produse alimentare. Un alt avantaj al utilizarii nanomaterialelor in dezvoltarea de biosenzori il constituie biocompatibilitatea foarte ridicata, permitand imobilizarea unui numar foarte mare de biomolecule. O mare provocare in dezvoltarea de biosenzori este obtinerea unei foarte bune Comunicări electrice intre biomolecula si suprafata senzorului modificata cu nanomaterial. O astfel de comunicare poate fi atinsa utilizand nanotuburi de carbon aliniate sau nanoparticule metalice.

Pentru a demonstra superioritatea proprietăților electrochimice ale senzorilor serigrafiați din pastă de cărbune funcționalizați cu nanomateriale compozite față de senzorii nemodificați, au fost realizate studii și caracterizări morfo-structurale și electrochimice ale acestor nanomateriale. Prin modificarea suprafeței de lucru a electrozilor serigrafiați cu matricea nanocompozită s-a urmărit obținerea unui material multifuncțional cu structură uniformă, cu un comportament electrocatalitic imbunatățit ce permite accelerarea transferului de electroni la suprafața electrodului serigrafiat, datorita efectelor sinergetice ale nanomaterialului hibrid.

Materialele nano-compozite utilizate în construcția senzorilor și biosenzorilor dezvoltați pentru detecția compușilor toxici din alimente și mediu sunt bazate pe materiale carbonice și o matrice de dispersie, în cazul nostru matricea o reprezintă suspensia de nanoparticulelor metalice (Au, Ag, Pt). Astfel, s-a pornit de la rezultatele obținute în etapele precedente, folosind nanotuburi de carbon cu un singur perete și nano-panglici de grafene funcționalizate cu nanoparticule de Au, Ag, si respectiv Pt, rezultatele preconizate a fi obținute au constat în îmbunătățirea transferului de electroni între analit (apa oxigenată) și suprarafața senzorului modificat cu acest tip de material. Nivelul ridicat al transferului de electroni se datorează efectului sinergic realizat prin combinarea acetor tipuri de nanomateriale, iar stabilitatea nanomaterialului compozit se datorează hibridizării dintre nanoparticule și legăturile sp^2. Tinând cont de toate aceste aspecte se poate realiza mai departe dezvoltarea strategiei de imobilizare a bioreceptorului pe suprafața acestor senzori funcționalizați.

Modificarea electrozilor serigrafiați cu acest tip de material nanohibrid este simpla si ieftină, oferind o scădere a suprapotentialului necesar reducerii H_2O_2, eliminând efectele de *depunere pe suprafata electrozilor*, prezentând performanțe analitice foarte bune cu un cost scazut, o pregatire convenabila si o detectie sensibila, rapida si reproductibila a analitilor de interes. In general, strategiile care implica functionalizarea nanomaterialelor de carbon cu materiale functionale chimice, biochimice sau electrochimice, pot asigura o abordare simpla a realizarii unor dispozitive electrochimice nanostructurate cu proprietati promitatoare.

- ***FAZA 4 - Dezvoltarea de dispozitive analitice miniaturizate bazate pe nanomaterial hibrid si bioreceptor pentru determinarea selectiva a unor amine biogene din produse alimentare***

Dupa optimizarea senzorilor modificati chimic cu nanomaterial hibrid, acestia au fost utilizati pentru obtinerea de biosenzori miniaturizati pentru detectia sensibila si selectiva a aminelor biogene, putresceina, cadaverina si histamina. Astfel, s-a realizat studiul privind afinitatea aminelor biogene, respectiv putresceina si cadaverina fata de enzimele din clasa oxidoreductazelor, diamin oxidaza (DAO) si peroxidaza din hrean (HRP). Imobilizarea biomoleculelor, de tip enzime din clasa oxidoreductazelor pe suprafata senzorilor modificati cu matricea nanocompozita este esentiala in realizarea de dispozitive analitice miniaturizate de tip biosenzori cu scopul determinarii precoce a unor amine biogene de interes major.

Electrozii serigrafiati modificati in etapa anterioara cu material nanocompozit au fost caracterizati prin studii de voltametrie ciclica, amperometrie si spectroscopie electrochimica de impedanta, demonstrandu-se ca filmul nanocompozit faciliteaza considerabil reducerea apei oxigenate, permitand mai departe detectia sensibila a aminelor biogene (putresceina, cadaverina, etc.).

Astfel, s-au realiza doua configuratii de biosenzori in vederea realizarii detectiei de amine biogene. Prima configuratie consta in co-imobilizarea celor doua enzime, DAO si HRP pe suprafata electrozilor serigrafiati, chimic modificati cu nanomaterial hibrid, realizandu-se astfel un biosenzor amperometric bi-enzimatic. Cea de-a doua configuratie consta in imobilizarea enzimei DAO pe suprafata electrozilor serigrafiati modificati chimic cu nanomaterial compozit pe baza de nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWCNT) si nanoparticule de platina (PtNP), realizandu-se astfel un biosenzor amperometric monoenzimatic.

Inainte de a se realiza imobilizarea bioreceptorilor, s-au efectuat studii ale bioactivităţii acestor enzime utilizand metode spectrofotometrice. Aceste metode spectrofotometrice permit realizarea de masuratori ale cineticii enzimatice, care prezinta aplicatii majore: determinari enzimatice, investigatii ale mecanismului de reactie si studii ale efectelor diferitilor parametrii. Au fost calculate activităţile enzimatice experimentale ale DAO si HRP, luand in considerare viteza initiala a reactiei enzimatice in solutie. Reactia enzimatica a DAO a fost urmarita spectrofotometric la o lungime de unda de 440 nm utilizand ca substrat putresceina, in prezenta de HRP si o-dianisidina.

Pentru imobilizarea acestor enzime, DAO si HRP pe suprafata functionalizata a electrozilor serigrafiati, s-au utilizat diferite tehnici, precum: (i) adsorbtia simpla prin intermediul interactiilor hidrofobe si electrostatice; (ii) entrapare fizica in matrice de sol-gel; (iii) includere in matrice non-conductoare de polimer prin electropolimerizare; (iv) prin legare covalenta cu ajutorul glutaraldehidei.

Imobilizarea enzimelor in matrice de sol-gel nu implica nicio legatura covalenta intre suport si biomolecula, asigurand in acest fel pastrarea activităţii enzimelor. S-au utilizat precursorii alcoxidici tetrametoxisilan (TMOS) si metil-trimetoxisilan (MTMOS) in mediu acid, raportul dintre acesti precursori alcoxidici si timpul de hidroliza fiind optimizat. Mai departe, cantitatile de 1 mg HRP si 150 mg DAO au fost dispersate impreuna cu 1 mg nanomaterial pe baza de carbon alotrop (SWCNT) in 200 µL suspensie de nanoparticule de platina (PtNP). Acest amestec a fost omogenizat prin vortexare si sonicare, dupa care aceasta Compoziţie a fost amestecata cu matricea de sol-gel intr-un raport de 50:50 (vol%). 5 µL din amestecul rezultat au fost depusi pe suprafata electrodului de lucru si au fost lasati sa se usuce la temperatura camerei, dupa care au fost pastrati la 4 ^{o}C. Imobilizarea enzimelor prin electrodepunere in film polimeric s-a realizat prin voltametrie ciclica in solutii de 2,6-dihidroxinaftalina (DHN) 0.5 mM si 2-(4-aminofenil) etilamina (AP-EA) 10 mM realizate in tampon fosfat 0.1 M, pH 7.4. Incorporarea enzimelor HRP si DAO s-a realizat impreuna cu nanmaterialul hibrid (SWNCT si PtNP) in prezenta de glutaraldehida 0.005%. Petru procesul de electrodepunere s-au realizat 20 de cicluri de baleere a potentialului intre 0 si +1.2 V vs Ag/AgCl, cu o viteza de scanare de 0.01 V/sec. Prin copolimerizarea celor doi monomeri, AP-EA si DHN, se asigura o stabilitate crescuta a filmului sintetizat pe suprafata senzorului, precum si mentinerea prezentei gruparilor amino in structura polimerului.

Masuratorile amperometrice realizate cu biosenzorii dezvoltati pe baza de DAO si nanomaterial hibrid au fost realizate utilizand intr-o prima faza putresceina ca substrat donor, dupa care s-au realizat caracterizari ale biosenzorilor utilizand cadaverina si histamina.

Astfel, putresceina, cadaverina si histamina au fost determinate prin teste de calibrare a biosenzorilor, realizate prin aditii succesive de substrat de concentratie standard 50 mM, la un potential aplicat de -0.2 V vs Ag/AgCl. Biosenzorii au fost caracterizati prin parametrii analitici: sensibilitate specifica, domeniu linear de detectie, limita de detectie, timp de raspuns si stabilitate.

ANUL 2021

- ***FAZA 5 - Caracterizarea si optimizarea parametrilor analitici ai (bio)senzorilor realizati pentru detectia de amine biogene***

In aceasta etapa au fost caracterizati din punct de vedere morfo-structural si electrocatalitic senzorii electrochimici serigrafiati realizati prin modificarea chimica a suprafetei de lucru cu nanomateriale compozite. Din etapele anterioare s-a stabilit ca nanotuburile de carbon cu un singur perete (SWCNT) prezinta un comportament electrocatalitic imbunatatit fata ce nanotuburile cu multiperete (MWCNT), nanofibrele (CNF) si nanopanglicile (NR) de carbon utilizate in determinarile experimentale.

In etapele anterioare s-a demonstrat faptul ca nanomaterialele alotrope pe baza de carbon, cum sunt nanotuburile cu un singur perete sau nanopanglicile, au o activitate electrocatalitica foarte buna fata de reducerea apei oxigenate si poseda o comunicare buna cu proteinele avand un centru redox apropiat de suprafata acestora. Pana in prezent, pentru procesarea acestor nanotuburi de carbon au fost abordate numeroase tehici chimice si fizice, cum ar fi adsorbtia unor molecule organice pe suprafata nanotuburilor prin intermediul fortelor Van der Waals si/sau interactiilor de tip π-π. Pentru a evita distrugerea conjugarii electronice de tip π din nanotuburile de carbon, au fost abordate tehnici non-covalente.

Electrozii serigrafiati modificati in etapele anterioare cu material nanocompozit au fost caracterizati prin studii de voltametrie ciclica, amperometrie si spectroscopie electrochimica de impedanta, demonstrandu-se ca filmul nanocompozit faciliteaza considerabil reducerea apei oxigenate, permitand mai departe detectia sensibila a aminelor biogene (putresceina, cadaverina si histamina).

Mai departe au fost realizate diferite amestecuri pe baza de SWCNT si nanoparticule metalice, de Ag, Cu si Pt. Amestecurile au fost realizate in faza apoasa, prin suspendarea a 1 mg SWCNT intr-un mL apa ultrapura, si adaugarea a 100 µL suspensie continand nanoparticule metalice. S-a avut in vedere ca incarcarea de nanotuburi de carbon pe suprafata electrozilor serigrafiati sa nu depaseasca 5%, pentru a asigura un curent de baza cat mai scazut, evitand astfel posibilele interferente. Aceste amestecuri au fost omogenizate prin vortexare si sonicare la microunde timp de 30 de minute, pentru o mai buna distributie a nanoparticuleleor de-alungul nanotuburilor de carbon. In acest fel se asigura o imbunatatire a conductivitatii la suprafata senzorilor.

Un volum de 5 pana la 10 µL amestec SWNT-Nanoparticule metalice a fost depus pe suprafata de lucru a electrozilor serigrafiati din pasta de carbune, dupa care electrozii au fost uscati in etuva la o temperatura de 65 ^{o}C, timp de 1 ora. Electrozii astfel modificati au fost pastrati la temperatura camerei, in intuneric, inaninte de a fi utilizati.

Caracterizarile morfo-structurale au fost realizate prin studii de microscopie electronica de suprafata (SEM) si spectroscopie cu energie dispersiva (EDAS), cu ajutorul microscopului SU-70 (Hitachi, Japan) cuplat cu detectorul UltaDry Thermo Ficher Scientific, iar evaluarea parametrilor de rugozitate a fost realizata cu ajutorul un software (ImageJ NIH Sofware-free demo). Aceste studii au fost completate cu studii de microscopie electronica de transmisie (TEM) realizate cu ajutorul echipamentului G2 F20 TWIN CryoTEM (Philips, Netherlands), la un potential de accelerare de 200 keV, realizandu-se analiza morfologica a particuleleor. In acest sens, mici cantitati din amestecurile de SWCNT si nanoparticule metalice realizate, au fost depuse in picatura pe grile de carbon si analizate cu microscopul.

Analizele morfo-structurale au demonstrat distributia uniforma a nanoparticulelor metalice pe suprafata nanotuburilor de carbon, precum si structura nanomaterialelor depuse pe suprafata electrozilor serigrafiati.

In cazul materialelor naohibride realizate cu nanoparticulele de argint si cupru au putut fi observate fisuri in stratul de nanomaterial depus pe electrozi. Astfel, stabilitatea stratului de nanomaterial fiind compromisa, acesti senzori modificati chimic cu SWNT si AgNP, respectiv cu CuNP nu au fost utilizati mai departe in dezvoltarea de biosenzori.

In cazut nanomaterialului bazat pe nanoparticule de platina s-a constatat ca densitatea nanoparticulelor de Pt este mare, avand o distributie aglomerata pe nanotuburile de carbon, asigurand si imbunatatind in acest fel proprietatile electroconductive la suprafata senzorului. De asemenea, se poate observa ca in acest caz distributia nanomaterialului compozit pe suprafata senzorului este uniforma, fisurile la nivelul stratului de nanomaterial lipsesc.

Mai departe, electrozii serigrafiati functionalizati cu nanomaterialele compozite au fost caracterizati din punct de vedere electrochimic, prin masuratori voltametrice, amperometrice si spectroscopie electrochimica de impedanta (EIS), pentru a evalua activitatea electrocatalitica a fiecarui nanomaterial compozit fata de reducerea apei oxigenate. Experimentele de voltametrie ciclica au fost realizate in domeniul de potential cuprins intre -0.6 si +0.6 V vs Ag/AgCl, prin baleerea potentialului cu o viteza de 0.1 V/sec. Determinarile amperometrice au fost realizate sub agitare constanta (500 rpm), iar studiile EIS au fost realizate cu ajutorul unui micropotentiostat /galvanostat Sensit/EmStat Pico, intr-un domeniu de frecventa 10 kHz – 0.01 Hz, intr-o solutie de 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ continand 0.1 M KCl.

In cazul electrozilor modificati cu nanocompozite pe baza de AgNP si CuNP, in momentul efectuarii testelor electrochimice s-a constatat ca stratul de nanomaterial a cazut de pe suprafata electrozilor, acest lucru indicand o stabilitate precara a materialului electrocatalitic pe suprafata senzorului, neputandu-se asigura mai departe o imobilizare optima a enzimei pe suprafata senzorilor functionalizati in vederea obtinerii biosenzorilor.

Mai departe senzorii functionalizati cu nanotuburi de carbon cu un singur perete si nanoparticule de platina au fost utilizati pentru dezvoltarea biosenzorilor bazati pe DAO si HRP pentru detectia amperometrica a aminelor biogene. Pentru a asigura o stabilitate crescuta a nanomaterialalului si pentru a asigura o matrice optima pentru imobilizarea enzimei pe suprafata senzorilor s-a realizat un film co-polimeric cu ajutorul monomerilor 2,6-dihidroxinaftalina (DHN) 0.5 mM si 2-(4-aminofenil)-etilamina (APEA) 10 mM. Electrodepunerea filmului co-polimeric s-a realizat prin voltametrie ciclica, baleand potentialul aplicat intre 0 si 1.2 V vs Ag/AgCl cu o viteza de scanare de 0.01 V/sec pana la inregistrarea unei valori constante a curentului, pentru 10 de cicluri succesive.

Prin co-polimerizarea celor doi monomeri a fost asigurata o stabilitate ridicata a filmului sintetizat pe suprafata senzorului, oferind astfel o matrice stabila pentru imobilizarea enzimei diamin oxidaza.

Mai departe biosenzorii realizati au fost utilizati pentru caracterizarea si optimizarea detectiei de histamina si putresceina, completand astfel studiile realizate in etapele anterioare. Incorporarea enzimelor HRP si DAO s-a realizat impreuna cu nanmaterialul hibrid (SWNCT si PtNP) in prezenta de glutaraldehida 0.005%.

Masuratorile amperometrice realizate cu biosenzorii dezvoltati pe baza de DAO si nanomaterial hibrid au fost realizate sub agitare constanta (500 rpm), utilizand intr-o prima faza putresceina ca substrat donor, dupa care s-au realizat caracterizari ale biosenzorilor utilizand cadaverina si histamina.

Astfel, aminele biogene au fost determinate prin teste de calibrare a biosenzorilor, realizate prin aditii succesive de substrat de concentratie standard 50 mM, la un potential aplicat de -0.2 V vs Ag/AgCl. Biosenzorii au fost caracterizati prin parametrii analitici: sensibilitate specifica, domeniu linear de detectie, limita de detectie, timp de raspuns si stabilitate.

Activităţile PN 19.23.03.02 au fost finanţate parţial, astfel au fost finalizate doar 5 din cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.03.04. Dezvoltarea de noi sisteme hibride organic-anorganice pentru creşterea performanţelor celulelor fotovoltaice

ANUL 2019

- ***FAZA 1 - Identificarea parametrilor de sinteza preliminare pentru realizarea de materiale filmogene nanostructurate de tip oxidic cu proprietati antireflexie si de autocuratare***

In prima etapa de desfasurare a proiectului a fost efectuat un studiu aprofundat teoretic si experimental referitor la:

- modalitati de obtinere a unor materiale pe baza de precursori silanici cu diferite grupari hidrofobe, prin varierea parametrilor de sinteza;
- sinteza de materiale filmogene prin procesul sol-gel, prin varierea parametrilor de lucru (temperatura, timp de reactie) si alegerea adecvata a precursorilor silanici cu lanturi alchil hidrofobe;
- testarea compatibilitatii materialelor de tip oxidic cu diferite suprafete (sticla, plastic) care sa conduca la realizarea de acoperiri cu efect de autocuratare si antireflexie;
- realizarea de acoperiri cu materiale de tip oxidic pe diferite suprafete care sa prezinte proprietati de autocuratare si antireflexie - evaluarea proprietatilor acoperirilor antireflexie .

A doua etapa a avut ca obiectiv - proiectarea, obtinerea si caracterizarea de structuri hibride luminofore de tip perovskitic. In cea de a doua etapa s-a urmarit:

- stabilirea designului structurilor luminofore ce vor fi obtinute si caracterizarea acestora;
- evaluarea compatibilitatii luminoforilor cu matrice specifice (polimeri, materiale sol-gel);
- obtinerea si caracterizarea filmelor luminescente, concentratoare de lumina si de conversie a spectrului;
- caracterizarea spectroscopica a peliculelor si straturilor luminescente (UV-VIS, fluorimetrie).

- ***FAZA 2 - Sinteza si caracterizarea unor luminofori hibrizi cu structura perovskitica si dispersarea acestora in matrici organice***

Cercetarile experimentale se axeaza pe obtinerea unor specii cu luminiscenta ridicata care sa indeplineasca cerintele necesare pentru utilizare in concentratoare de lumina, si anume : spectru de absorbtie larg si o eficienta mare pe intregul domeniu al spectrului, cu deplasari Stokes largi (fara suprapunere a spectrelor de emisie si absorbtie), cu o eficienta a luminescentei ridicate (randament cuantic mare), solubilitate/dispersabilitate buna in matricea gazda si o suprapunere cat mai buna a energiei fotonilor emisi cu raspunsul spectral al celulei fotovoltaice (aproximativ 1,14eV pentru siliciu).

Cationul organic joaca un rol semnificativ in formarea structurilor perovskitice si determina stabilitatea si proprietatile materialului, dimensionalitatea si stabilitatea retelei fiind semnificativ afectate de marimea si functionalitatea cationului organic. Astfel, se estimeaza ca proprietatile de absorbtie/emisie a lumini pot fi reglate prin intermediul alegerii resturilor organice ale ionului amoniu si de asemenea poate fi influentata rezistenta termica si fotochimica impreuna cu solubilitatea compusilor in matrici polimerice organice. Mai mult, variatiile in ceea ce priveste anionul halogenura si posibilitatea substituirii sale totale sau partiale cu alti ioni, poate conduce la modificari semnificative ale proprietatilor, inclusiv a tendintei de descompunere prin pierdere de iod in cazul celui mai comun tip de compus perovskitic ($CH_3NH_3PbI_3$) si sublimare. Conditiile de sinteza controlate riguros nu vor permite contaminarea cu ioni straini care sa diminueze sau chiar sa stinga luminescenta compusilor studiati. Proprietatile fotofizice ale materialelor luminescente vor fi studiate prin masuratori de intensitate, culoare, randament al fluorescentei. De asemenea, va fi studiat timpul de viata al fluorescentei pentru toti compusii sintetizati.

Intr-o etapa ulterioara se va studia incorporarea compusilor hibrizi de tip perovskitic in materiale polimerice. Studiile desfasurate in acest caz vor elucida conditiile necesare de obtinere a materialelor filmogene cu luminescenta ridicata, transparenta ridicata, stabilitate termica si rezistenta mecanica. Se va evidentia de asemenea, interactia dintre fluorofor si matricea gazda si modalitatile de a influenta aceste interactii prin modificarea corespunzatoare a structurii matricei gazda pentru a obtine materialele necesare cu caracterisiticile dorite pentru aplicare la concentratoare de lumina. Astfel, se va studia influenta structurii si cantitatii a agentilor de modificare a retelei gazda, influenta continutului de luminofor pentru a determina limitele la care are loc stingerea fluorescentei prin agregare sau interactii intermoleculare.

ANUL 2020

- ***FAZA 3 - Obtinerea si caracterizarea materialelor hibride/filmelor nanostructurate de tip oxidic cu efect antireflexie si de autocuratare***

Abordarea cercetarii este indreptata spre: a) demonstrarea formarii materialelor transparente de silice modificata, prin metoda sol-gel, utilizand alcoxisilani cu grupari hidrofobe diferite; b) demonstrarea generarii de

suprafete cu proprietati de autocuratare si antireflexie prin depunerea materialelor de tip oxidic si c) proces de optimizare pentru obtinerea de acoperiri cu proprietati de autocuratare si antireflexie. In acest sens, studiul experimental se axeaza pe o serie de aspecte legate de intelegerea fenomenelor, de prepararea si caracterizarea materialelor filmogene cu proprietati antireflexie si de autocuratare. Aceste materiale vor fi obtinute prin procedeul sol-gel deoarece are multe avantaje, cum ar fi controlul simplu al Compoziţiei si fabricarea unei game largi de filme subtiri, omogenitatea filmului, cost scazut, fabricarea usoara. De asemenea, se are in vedere evaluarea eficientei, bazata pe cercetari sistematice, a precursorilor silanici modificati organic, precum si a morfologiei suprafetei, in scopul de a obtine acoperiri cu proprietati de autocuratare pe diferite suprafate.

- ***FAZA 4 - Obtinerea si caracterizarea de materiale filmogene continand sisteme hibride de luminofori prin procese sol-gel***

Solutiile ce vor fi generate in cadrul proiectului au rolul de a conduce la eficientizarea procesului de generare a energiei obtinute cu celule fotovoltaice prin aceea ca prin aplicarea unor astfel de sisteme scade suprafata celulei fotovoltaice (ce greveaza cel mai mult cost unitatii de energie produsa prin acest procedeu) necesara pentru generarea aceleiasi cantitati de energie in mod direct. Proiectul mai are in vedere si realitatea existenta in domeniul producerii energiei neconventionale, in special in legatura cu dezvoltarea fara precedent, mai ales in Romania a producerii energiei electrice utilizand panouri fotovoltaice. Una dintre problemele cu care se va confrunta orice tara care isi dezvolta astfel de sisteme va fi alocarea unor suprafete insemnate de teren pentru montarea unor astfel de instalatii. Concentratoarele luminescente si straturile luminescente de conversie sunt o optiune potential rentabila pentru colectarea luminii de pe suprafete mari si directionarea ei catre o suprafata mai mica de celule solare. In acest fel, celulele fotovoltaice (PV) vor putea fi montate in ramele ferestrelor, balustradelor (parapetelor pentru balcoane si terase), copertine, panouri de fatada ale cladirilor, fara a afecta semnificativ cantitatea si calitatea luminii ce patrunde in incinte.

ANUL 2021

- ***FAZA 5 - Optimizarea procesului sol-gel pentru obtinerea unor materiale hibride/filme nanostructurate de tip oxidic cu proprietati antireflexiv si de autocuratare***

In cadrul **etapei 5** au fost realizate activităţi specifice obiectivului specific - **D2.O3** Optimizarea procesului sol-gel de obtinere a unor material hibride filmogene de tip oxidic cu proprietati antireflexie si de autocuratare.

In aceasta etapa, au fost stabilite ***protocoalele de sinteza*** a unor materiale filmogene hibride (2 seturi) realizate prin metoda sol-gel in cataliza acida, utilizand diferiti precursori silanici (tetraetoxisilan (TEOS), metiltrietoxisilan (MTES), glicidoxipropiltrimetoxisilan (GMPTS) si hexadeciltrimetoxisilan (HDTMES)), in prezenta de solutie perfluorica sau concentratii diferite de $AgNO_3$.

Experimentarile de laborator au vizat variatii ale tipului precursorilor silanici, ale solventului, ale agentului de reticulare, cat si ale temperaturii de sinteza pentru obtinerea de materiale filmogene nanostructurate de tip oxidic optime pentru realizarea de acoperiri cu proprietati antireflexie si de autocuratare, stabilindu-se ***Compoziţii nanostructurate optimizate***.

Amestecurile silanice obtinute, inainte de a fi depuse pe diferite suporturi (sticla, plastic) au fost analizate ca materiale uscate pentru a observa caracteristicile fizico-chimice prin analiza FT-IR si TGA.

Filmele obtinute au fost analizate prin spectroscopia UV-Vis si analiza AFM. Caracterul hidrofob al suprafetelor acoperite (sticla, plastic) cu materiale silanice a fost determinat prin masuratori de unghi de contact. S-au efectuat corelari ale proprietatilor fizico-chimice in functie de structura si morfologia materialelor de acoperire obtinute prin diferite tehnici: Microscopia de Forta Atomica (AFM) si Spectroscopia IR (FTIR). Astfel, s-a putut observa prezenta benzilor caracteristice, ce confirma formarea retelei de silice. In urma analizelor efectuate au fost determinate ***caracteristicile Compoziţiilor optimizate***, filmele obtinute prezentand proprietati antireflexie si caracter hidrofob.

Evaluarea proprietatilor acoperirilor antireflexie s-a facut prin masuratori de reflexie difuza si speculara UV-Vis-NIR si prin transmisie, observandu-se ca filmele pastreaza o transmitanta ridicata foarte apropiata de cea a suportului, in toate cazurile analizate. Aceasta este o cerinta obligatorie, in special la 1100 nm, zona de sensibilitate maxima a celulelor solare cu siliciu.

- ***FAZA 6 - Selectia materialelor luminofore si a matricelor polimerice in functie de performante si optimizarea procedeului de obtinere a acestora - PARTEA I***

In cadrul **etapei 6** au fost realizate activităţi specifice obiectivului specific - **D1.O3** Selectarea cuplurilor luminofor – suport in functie de performante si optimizarea sistemului concentrator de lumina cu eficienta cuantica ridicata.

In aceasta etapa s-a realizat selectarea componentelor si optimizarea **procedeului de sinteza** a structurilor perovskitice hibride cu coloranti cationici si s-a optimizat incorporarea compusilor hibrizi de tip perovskitic in materiale filmogene hibride de silice modificata organic generate prin procese sol-gel. In acest sens, au experimentate retetele pentru formularea **unei Compoziţii optimizate** filmogena hibrida cu 3 luminofori perovskitici.

De asemenea, in aceasta etapa au fost selectionate si cuplurile material luminescent-matrice polimerica organica determinandu-se conditiile optime de obtinere a materialelor filmogene cu luminescenta ridicata, transparenta ridicata, stabilitate termica si rezistenta mecanica. Au fost evidentiate de asemenea, interactia dintre fluorofor si matricea gazda si modalitatile de a influenta aceste interactii prin modificarea corespunzatoare a structurii matricei gazda pentru a obtine formularea unei Compoziţii optimizate de dispersare a 3 luminofori perovskitici in matrice organica de polimetilmetacrilat.

ANUL 2022

- ***FAZA 6 - Selectia materialelor luminofore si a matricelor polimerice in functie de performante si optimizarea procedeului de obținere a acestora - PARTEA II***

In aceasta etapa se va optimiza incorporarea compusilor hibrizi de tip perovskitic in materiale filmogene hibride de silice modificata organic generate prin procese sol-gel. De asemenea in aceasta etapa se vor selectiona si cuplurile material luminescent-matrice polimerica organica. In acest caz se vor determina conditiile optime de obținere a materialelor filmogene cu luminescenta ridicata, transparenta ridicata, stabilitate termica si rezistenta mecanica. Se va evidentia de asemenea, interactia dintre fluorofor si matricea gazda si modalitatile de a influenta aceste interactii prin modificarea corespunzatoare a structurii matricei gazda pentru a obține materialele necesare cu caracterisiticile dorite pentru aplicare la concentratoare de lumina.

- ***FAZA 7 - Elaborarea tehnologiei de laborator pentru realizarea de materiale filmogene antireflexie şi de autocurăţare de tip oxidic prin procese sol-gel***

Abordarea cercetării este îndreptată spre: a) demonstrarea formării materialelor transparente de silice modificată, prin metoda sol-gel, utilizând alcoxisilani cu grupări hidrofobe diferite; b) demonstrarea generării de suprafeţe cu proprietăţi de autocurăţare şi antireflexie prin depunerea materialelor de tip oxidic şi c) proces de optimizare pentru obţinerea de acoperiri cu proprietăţi de autocurăţare şi antireflexie. În acest sens, studiul experimental se axează pe o serie de aspecte legate de înţelegerea fenomenelor, de prepararea şi caracterizarea materialelor filmogene cu proprietăţi antireflexie şi de autocurăţare. Aceste materiale vor fi obținute prin procedeul sol-gel datorită numeroaselor avantaje precum: versatilitate, fezabilitate, costuri de întreţinere şi operaţionale mai mici comparativ cu alte metode de sinteză, capacitatea de a controla forma particulelor şi distribuţia dimensiunilor, puritate ridicată a materialelor rezultate, fabricarea unei game largi de filme subţiri cu diferite forme, diametre şi dimensiuni, realizarea de acoperiri omogene ce prezintă energie de suprafaţă redusă şi indice de refracţie reglabil.

De asemenea, se va evalua eficienţa precursorilor silanici modificaţi organic, precum şi morfologia suprafeţei, în scopul de a obține acoperiri cu proprietăţi antireflexie şi de autocurăţare pe diferite suprafeţe.

- ***FAZA 8 - Elaborarea tehnologiei de laborator pentru obținerea concentratoarelor de lumina cu luminofori hibrizi perovskitici***

In cadrul fazei de execuție PN.19.23.03.04.08 a fost dezvoltată o tehnologie de laborator uşor scalabilă pentru obținerea unor concentratoare de lumină solară pe bază de luminofori hibrizi de tip perovskitic. Astfel, a fost reprodusă în laborator procedura de obținere la temperatura camerei a amestecului de reacţie pentru generarea perovskitilor, în prezenţa generatorilor filmogeni în solutie viscoasa omogenă gata pentru aplicare pe suport de sticlă sau plastic, prin metoda de acoperire centrifugală şi prin metoda serigrafică, filmele luminofore fiind reticulate la temperatură. In urma lucrărilor efectuate au fost obținute filme omogene, transparente, fluorescente care îndeplinesc condiţiile necesare pentru expunere la exploatare energetică intensă şi la intemperii.

Activităţile PN 19.23.03.04 au fost finanţate în totalitate, astfel că au fost finalizate toate cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

2.1. Proiecte contractate:

Cod obiectiv	Nr. proiecte contractate	Nr. proiecte finalizate	Valoare (mii lei)				Total (lei)
			2019	2020	2021	2022	
1. PN 19.23.01.	**3**	**1**	3.124.010,00	2.500.000,00	2.750.000,00	2.600.000,00	**10.974.010,00**
2. PN 19.23.02.	**3**	**1**	2.905.006,00	2.335.418,00	2.600.000,00	3.155.737,00	**10.996.161,00**
3. PN 19.23.03.	**3**	**2**	2.900.000,00	2.977.589,00	2.854.725,00	3.045.275,00	**11.777.589,00**
Total:	**9**	**4**	***8.929.016,00***	***7.813.007,00***	***8.204.725,00***	***8.801.012,00***	***33.747.760,00***

2.3 Situatia centralizată a cheltuielilor privind programul-nucleu : Cheltuieli în lei

	2019	2020	2021	2022	Total
I. Cheltuieli directe	**3.402.286,82**	**4.983.972,97**	**4.161.580,79**	**3.872.580,80**	**16.420.421,38**
1. Cheltuieli de personal	3.019.463,59	4.333.488,03	3.565.174,00	3.604.843,62	14.522.969,24
2. Cheltuieli materiale şi servicii	382.823,23	831.796,93	796.540,10	346.870,03	2.358.030,29
II. Cheltuieli Indirecte: Regia	**4.593.053,52**	**2.491.986,34**	**3.329.264,56**	**3.872.580,75**	**14.286.885,17**
III. Achiziții / Dotări independente din care:	**933.675,66**	**155.735,70**	**513.746,34**	**976.717,60**	**2.579.875,30**
1. pentru construcție/modernizare infrastructură	*933.675,66*	*155.735,70*	*372.000,00*	*941.258,22*	*2.402.669,58*
TOTAL (I+II+III)	**8.929.016,00**	**7.813.007,00**	**8.204.725,00**	**8.801.012,00**	**33.747.760,00**

3. Analiza stadiului de atingere a obiectivelor programului

(descriere)

Obiectiv 1. Valorificarea superioară a bioresurselor prin eco-tehnologii (bio)chimice avansate

PN 19.23.01.01. - Platforma integrată pentru valorificarea inteligentă a biomasei -SMART-Bi

ANUL 2019

Au fost elaborate și testate modelele experimentale (ME) și procedurile experimentale (PE) pentru dezvoltarea unei platforme integrate prin care să se realizeze valorificarea fluxurilor laterale agro-alimentare în bioproduse cu valoare adăugată mare și potențial ridicat de transfer tehnologic. In cadrul acestei platforme sunt integrate procedee bio(nano)tehnologice care utilizează macro/micromicete și micro-alge. In acest an au fost realizate următoarele faze:

- ***FAZA 1 - elaborare și testare a ME și PE pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor și zerului,***

Obiectivul fazei 1/2019 a fost atins prin elaborarea şi testarea modelelor experimentale şi procedeelor experimentale pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor (procesarea substraturilor keratinice utilizate; teste preliminare de bioscreening de tulpini keratinolitice; cultivarea tulpinilor keratinolitice pe medii cu deşeuri keratinice; observaţii microscopice ale culturilor fungice), precum şi prin elaborarea si testarea modelelor experimentale şi procedeelor experimentale pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a zerului (teste preliminare de bioscreening de tulpini; cultivarea tulpinilor de microfungi pe medii cu zer; determinări ale activităților enzimatice).

S-au efectuat teste preliminare de bioscreening și a fost stabilit astfel grupul de microfungi utilizabili în etapele ulterioare de derulare a proiectului. Datele obţinute arată potenţialul unor tulpini de *Trichoderma* şi *Paecilomyces* de a creşte şi utiliza deşeuri keratinice drept sursă de carbon şi energie și de a produce proteaze cu capacitate de degradare a keratinei.

- ***FAZA 2 - Elaborare a ME și PE pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată***

Obiectivul fazei 2/2019 a fost atins prin elaborarea şi testarea parțială a modelelor experimentale şi procedeelor experimentale pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată (cultivarea și replicarea optimă a algelor de interes; testarea efectului seleniului (Se) și betainei asupra creșterii algelor și a

toleranței față de stresul salin cu implicare în creșterea pe saramură de brânză; extracții fracții lipidice (carotenoizi) din micro-alge; cultivarea și optimizarea creșterii tulpinilor de micro-alge pe medii cu zer.

- ***FAZA 3 - Elaborare a ME și PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate***

Obiectivul fazei 3/2019 a fost atins prin elaborarea şi testarea parțială a modelelor experimentale şi procedeelor experimentale pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate, și anume: obținerea de chitină și chitosan din co-produse de la cultivarea ciupercilor; obținerea de nanoparticule biogene de Se, Si și Se@SiO2; obținerea de polizaharide seleniate; amplificarea producerii de enzime și alte proteine fungice; integrarea compușilor bioactivi în formulări inovative pentru obținerea de biostimulanți pentru plante și suplimente nutritive.

- ***FAZA 4 - Elaborare a ME și PE pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată***

Obiectivul fazei 4/2019 a fost atins prin elaborarea şi testarea parțială a modelelor experimentale şi procedeelor experimentale pentru pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată, și anume: caracterizare biomacromolecule cum ar fi chitină, chitosan, proteine etc. obținute din diferite sub-produse generate din prelucrarea biomasei; determinarea metalelor din biomasă prin metoda de spectrometrie de emisie optică în plasmă cuplată inductiv (ICP-OES); analize HPLC și HPTLC de compuși bioactivi.

ANUL 2020

In cadrul acestui an au fost realizate modelele experimentale (ME) și procedurile experimentale (PE) pentru dezvoltarea unei platforme integrate prin care să se realizeze valorificarea fluxurilor laterale agro-alimentare în bioproduse cu valoare adăugată mare și potențial ridicat de transfer tehnologic. In cadrul acestei platforme sunt integrate procedee bio(nano)tehnologice care utilizează macro/micromicete și micro-alge. In acest an au fost realizate următoarele faze:

- ***FAZA 5 - Realizare a ME și PE pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor și zerului***

Obiectivul fazei 5/2020 a fost atins prin realizarea procedeelor experimentale pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor (cultivare a tulpinilor de Trichoderma pe medii cu sursă de carbon – subproduse keratinice; realizarea PE de optimizare a creșterii tulpinilor; realizarea PE de caracterizare a tulpinilor) și procesare a zerului (cultivarea tulpinilor de microfungi pe medii cu zer; determinări ale activităților enzimatice) și pentru valorificarea microalgelor prin folosirea cocktailurilor enzimatice ale microfungilor. S-a realizat un ME sub formă de cocktailuri enzimatice produse de tulpinile de Trichoderma.

Datele obţinute arată potenţialul unor tulpini de Trichoderma de a creşte şi utiliza deşeuri keratinice și zer drept sursă de carbon şi energie și de a produce enzime cu capacitate de degradare a biomasei.

- ***FAZA 6 - Realizare a ME și PE pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată***

Obiectivul fazei 6/2020 a fost atins prin realizarea procedeelor și modelelor experimentale pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată (realizare PE pentru cultivarea și replicarea optimă a algelor de interes; realizarea PE pentru cultivarea și optimizarea creșterii tulpinilor de microalge pe medii cu zer; realizarea PE pentru testarea influenței sursei de lactoză și a stresului salin; realizarea PE și ME pentru extracții fracții lipidice (carotenoizi) din micro-alge și analiza lor).

- ***FAZA 7 - Realizare a ME și PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate***

Obiectivul fazei 7/2020 a fost atins prin realizarea procedeelor și modelelor experimentale pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate (realizare PE pentru obținerea de enzime active și alte proteine fungice din co-produse de la cultivarea ciupercilor; realizare PE pentru obținerea de polifenoli din co-produse de la cultivarea ciupercilor; realizare PE pentru obținerea de chitină, chitosan și celuloză din co-produse de la cultivarea ciupercilor; realizare PE pentru obținerea de nanoparticule biogene de Si; realizare ME al unor nanoparticule biogene de Si formulate).

- ***FAZA 8 - Realizare a ME și PE pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată***

Obiectivul fazei 8/2020 a fost atins prin realizarea procedeelor experimentale pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată (realizarea PE pentru analiză activități enzimatice suplimentare (chitinaze, lizozim-like (chitozinaze), keratinaze, celulazice pe substrat MCC) ale tulpinilor de Trichoderma cultivate pe zer, realizarea PE pentru caracterizarea influenței seleniului asupra

creșterii ciupercilor de Pleurotus și producerii de enzime, în special lacaze; realizarea PE pentru dezvoltarea de metode de analize HPLC (lichid cromatografie de înaltă performanță) și HPTLC (cromatografie în strat subțire de înaltă performanță) de compuși bioactivi; realizarea PE pentru obținerea și caracterizarea de polizaharide (seleniate).

ANUL 2021

- ***FAZA 9 - Optimizarea ME si PE pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor si zerului***

Obiectivele fazei 9/2021 au fost indeplinite in totalitate, iar rezultatele care au asigurat atingerea acestora sunt urmatoarele:

- ➔ Modele şi procedee experimentale optimizate pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor, şi anume: i) evidentierea unor caracteristici semnificative pentru tulpinile de *Trichoderma* selectate cu potential de utilizare ca biostimulanti pentru plante (ex. solubilizarea zincului, efectul substantelor volatile asupra semintelor, activarea pompei de protoni, germinarea semintelor); ii) investigarea unor tulpini endofite de *Cladosporium* cu potential de utilizare ca biostimulanti ai plantelor.
- ➔ Modele şi procedee experimentale optimizate pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a zerului, şi anume, capacitatea de secreta enzime hidrolitice prin cultivare pe medii cu zer.

- ***FAZA 10 - Optimizarea modelelor experimentale (ME) si procedeelor experimentale (PE) pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată - valorificarea zerului obtinut ca produs secundar din industria lactatelor***

Obiectivul fazei 10/2021 a fost atins prin optimizarea ME si PE pentru dezvoltarea unor tehnologii viabile de valorificare a fluxurilor secundare rezultate de la obtinerea produselor lactate, prin experimentari de fotosinteza microalgala dirijata, folosind ca mediu nutrient zerul obtinut ca produs secundar din procesul de productie a unor branzeturi, optimizarea metodelor de valorificare a zerului prin testarea tulpinilor de Porphyridium purpureum, Dunaliella salina si Nannochloris sp.; extractia si analiza compusilor bioactivi (antioxidanti, pigmenti, acizi grasi polinesaturati etc.).

- ***FAZA 11 - Optimizarea ME si PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate***

Obiectivul fazei 11/2021 a fost atins prin optimizarea ME si PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate. A fost optimizată cultivarea tulpinilor de ciuperci Pleurotus și determinarea efectului sărurilor de Se asupra creșterii, acumulării Se în miceliu și activității enzimatice. S-a demonstrat existența unui efect de hormeză. S-au prin obținerea de enzime active, proteine, polifenoli, chitină, celuloză și SiNP din co-produse de la cultivarea ciupercilor. SiNP au fost formulate în film de alginat extras din alge, care a fost depus pe semințe Mung supuse stresului salin. Datele preliminare indică un potențial efect biostimulant al acestora.

- ***FAZA 12 - Optimizarea ME și PE pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată***

Obiectivul fazei 12/2021 a fost atins prin optimizarea modelelor experimentale şi procedeelor experimentale pentru obținerea de bioproduse biostimulante pentru plante destinate tratamentului la sămânță care conțin nanoparticule de seleniu și siliciu cu efecte reproductibile; și realizarea PE pentru dezvoltarea de metode de analize prin ICP-OES a conținuturilor de seleniu și siliciu total din bioprodusele realizat Pregatirea probelor in vederea cuantificarii a fost realizata diferit si astfel pentru fiecare tip de matrice si element analizat s-a dezvoltat si optimizat cate o metoda de digestie. Metodele de digestie au ținut cont de specificul fiecărui element – volatilitatea seleniului și contamianrea cu siliciu solubil din sticlăria de laborator în cazul siliciului.

ANUL 2022

In cadrul acestui an a fost demonstrata functionalitatea modelelor experimentale (ME) și procedurilor experimentale (PE) pentru dezvoltarea unei platforme integrate prin care să se realizeze valorificarea fluxurilor laterale agro-alimentare în bioproduse cu valoare adăugată mare și potențial ridicat de transfer tehnologic. In cadrul acestei platforme sunt integrate procedee bio(nano)tehnologice care utilizează macro/micromicete și micro-alge. In acest an au fost realizate următoarele faze:

- **FAZA 13 -** ***Demonstrarea funcționalității ME si PE pentru dezvoltarea micotehnologiilor de procesare a penelor si zerului.***

In cadrul acestei faze au fost realizate experimente care au condus la enuntarea concluziilor prezentate in continuare. Obiectivele fazei 13/2022 au fost indeplinite in totalitate, iar rezultatele care au asigurat atingerea acestora sunt urmatoarele: confirmarea potentialului hidrolizatelor proteice de la fungii keratinolitici selectati de a imbunatatati cresterea si dezvoltarea plantelor. Utilizarea fungilor keratinolitici la producerea hidrolizatelor proteice

prin cultivarea pe pene (deseuri de subproduse industriale), bogate in azot ca biostimulatori pentru plante, reprezinta un proces promitator si durabil de valorificare a biomasei, de aplicare a principiilor economiei circulare. A fost realizata colectia de fungi keratinolitici care completeaza Colectia de Microorganisme a INCDCP-ICECHIM, baza de pornire pentru abordari biotehnologice. Au fost caracterizate si testate izolate fungice, *Trichoderma asperellum*, *Cladosporium* izolatul T2 si *Paecilomyces lilacinus* remarcandu-se pentru capacitatea deosebita de a hidroliza deseuri keratinice. De asemenea, a fost confirmat potentialul tulpinilor de Trichoderma de a creste pe mediul suplimentat cu zer si a produce enzime hidrolitice (celulaze, proteaze) si au fost selectate cele mai promițătoare tulpini. O realizare deosebita a etapei anului 2022 o constituie publicarea in *Applied Sciences*, **2022**, 12, 7572. doi.org/10.3390/app12157572 (FI=2.838/2021) a lucrarii *Exploring the potential applications of Paecilomyces lilacinus 112, (*autori Mariana Constantin, Iuliana Raut, Ana Maria Gurban, Mihaela Doni, Nicoleta Radu, Elvira Alexandrescu, Luiza Jecu). A fost demonstrata functionalitatea la nivel de laborator (TRL 4) pentru 1 Micotehnologie pentru valorificare deșeuri keratinice (pene) și 1 Micotehnologie pentru valorificare zer.

- **FAZA 14 - *Demonstrarea funcționalității modelelor experimentale (ME) si procedeelor experimentale (PE) pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteză microalgală dirijată - valorificarea zerului obtinut ca produs secundar din industria lactatelor***

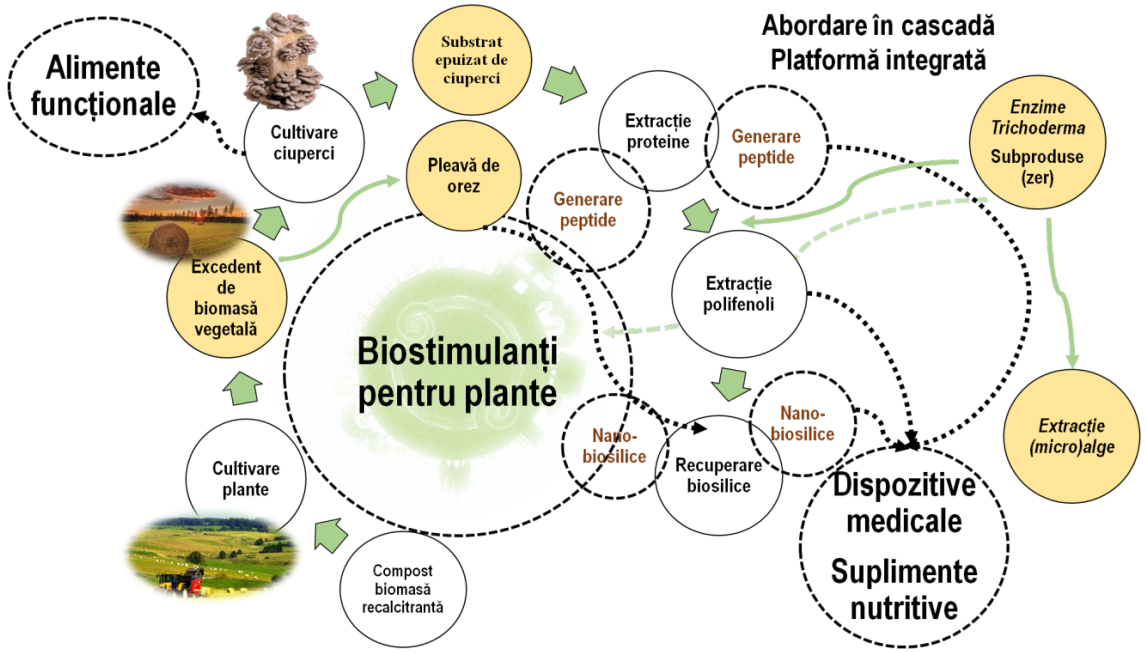
Obiectivul fazei 14/2022 a fost atins prin Demonstrarea functionalitatii ME si PE pentru valorificarea fluxurilor lichide agro-industriale prin fotosinteza microalgala dirijata, folosind ca mediu nutrient zerul obtinut ca produs secundar din procesul de productie a unor branzeturi. In acest scop, au fost derulate experimentari de cultivare la scara de laborator, in sisteme inchise si deschise a speciilor microalgale selectate ca urmare a finalizarii fazei 10, Porphyridium purpureum si Nannochloris sp.

În concluzie, au fost demonstrate la scara de laborator ME si PE pentru pentru valorificarea zerului prin fotosinteza microalgala dirijata, prin investigarea a doua sisteme de cultivare. S-a dezvoltat o tehnologie cu funcționalitate demonstrată la nivel de laborator (TRL4) de valorificare a zerului prin fotosinteza microalgala dirijata.

- **FAZA 15 - *Demonstrarea funcționalității ME si PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate***,

Obiectivul fazei 15/2022 a fost atins prin demonstrarea funcționalității ME si PE pentru integrarea platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate, prin obținerea și utilizarea de enzime active, proteine, polifenoli, chitină, celuloză, SiNPs etc. din co-produse de la cultivarea ciupercilor, industriei lactate și biomasei acvatice. S-a validat reproductibilitatea extracției ingredientelor în cascadă a compușilor activi din sub-produse și alte surse de biomasă, folosind enzime fungale generate prin cultivarea în medii cu ingrediente rezultate din fluxuri laterale ale bioeconomiei care induc producerea enzimelor de interes. S-a demonstrat reproductibilitatea proprietăților ingredientelor active și ale bioproduselor rezultate.

S-a demonstrat funcționalitatea unei tehnologii la nivel de laborator (TRL 4) – platformă tehnologică integrată de conversie în cascadă a biomasei lignocelulozice în alimente funcționale și bioproduse. Prin această platformă integrată au fost valorificate în cascadă diferite subproduse din bioeconomie: (1) zerul și alte subproduse pentru producere de enzime lignucelulozolitice de către tulpini de Trichoderma folosite ulterior pentru destructurarea matricei de (2) substrat epuizat de ciuperci sau peretelui celular de (3) (micro)alge pentru optimizare extracții compuși bioactivi. Ingredientele bioactive au fost formulate în diverse combinații pentru diferite aplicații. Schema acestei tehnologii este reprezentată mai jos.



FAZA 16 - Demonstrarea funcționalității ME și PE pentru asigurarea calității bio(nano)produselor realizate în cadrul platformei prin noi metode de caracterizare avansată.

Obiectivul **fazei 16**/2022 a fost îndeplnit prin *demonstrarea functionalitatii celor trei metode de determinare a Se si Si,* dezvoltate si optimizate in etapa anterioara, din diverse matrici prin metode diferite de cuantificare, respectiv metode diferite de digestie a probelor. Pentru *validarea metodelor de determinare a Se* din probele de substrat si fructifer, precum si din probele de nanoparticule de seleniu, diatomita cu nanoparticule de seleniu, diatomita cu nanoparticule de seleniu si chitosan, diatomita s-a utilizat echipamentul Optima 2100 DV ICP-OES System (Perkin Elmer), cu sistem optic dual view – vedere axiala cat si radiala a plasmei intr-o singura secventa de lucru, echipat cu MSIS (Agilent Scientific). Pentru mineralizarea probelor a fost utilizat digestorul cu microunde, Multiwave 3000 (Anton Parr GmbH, Austria), echipat cu senzor de presiune pentru probele solide si etuva pentru probele lichide utilizand un amestec de HCl : HNO_3 (9 : 3) la temperatura de 90 °C, timp de 40 de minute. Pentru *validarea metodei de determinare a Si* din probele de diatomita cu nanoparticule de seleniu, diatomita cu nanoparticule de seleniu si chitosan si diatomita simpla s-a utilizat echipamentul Optima 2100 DV ICP-OES System (Perkin Elmer), cu sistem optic dual view – vedere axiala cat si radiala a plasmei intr-o singura secventa de lucru. Pentru mineralizarea probelor a fost utilizat digestorul cu microunde, Multiwave 3000 (Anton Parr GmbH, Austria), echipat cu senzor de presiune folosind un amestec de HCl : HNO_3 : HF (6:2:2) la temperatura de 190 °C timp de 50 de minute. Au fost determinati urmatorii parametri de performanță: liniaritatea, limitele de cuantificare(LQ=3,6; 4,7 mg/Kg pentru Se) si detectie (LD=1,2; 1,56 mg/Kg pentru Se), precizia în condiții de repetabilitate pentru Se (s_r=0,01%, RSD=4,19) si acuratețea obținută prin gradul de recuperare determinat cu metoda adaosului standard în absența materialelor de referință certificate adecvate. Curbele de calibrare atat pentru Se cat si pentru Si au arătat o liniaritate bună (r > 0,997). Recuperarea a fost cuprinsa în intervalul 98,4 % - 91,5 %. Rezultatele obţinute în urma acestui studiu au arătat ca metodele dezvoltate si optimizate sunt adecvate la scop. Experimentarile efectuate arata ca metodele se pot aplica pentru determinarea Se si Si din matricile studiate. Obiectivul a fost atins și prin dezvoltarea unor noi metode de analize biochimice și fiziologice (activitate enzimatică, metabolism, specii reactive de oxigen etc.) pentru a pune mai bine în evidență efectele bioproduselor, formulărilor și Compoziţiilor.

Îndeplinirea obiectivelor celor 4 faze / 2022 au determinat îndeplinirea *Obiectivului 1* al programului Nucleu 2019-2022, *Valorificarea superioară a bioresurselor prin eco-tehnologii (bio)chimice avansate*.

Activităţile PN 19.23.01.01 au fost finanţate în totalitate, astfel că au fost finalizate toate cele 16 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.01.02. Evaluare holostică şi durabilă a procesului de crestere dirijată a microalgelor şi valorificarea inteligentă a acestora

In contextul unui interes sporit catre reducerea consumului energetic si valorificarea fluxurilor reziduale agroindustriale, prin proiectul nucleu 19.23.01.02. au fost propuse si au fost realizate procese si tehnologii de cultivare a microalgelor folosind ca mediu nutrient un flux rezidual provenit din obținerea de biogaz, anume

digestatul lichid, și de recoltare și tratament a biomasei microalgale prin tehnici neconvenționale în vederea îmbunătățirii productivităților în biomasă și biocompuși cu valoare ridicată.

- ***FAZA 1 - Identificarea si caracterizarea consortiilor microalge/bacterii si influenta acestora asupra procesului de crestere a biomasei microalgale in sisteme deschise***.

In prima faza a proiectului s-a realizat studierea impactului interactiunilor microalge- bacterii asupra productiei de biomasa si a continutului si tipului de molecule cu valoare adaugata din biomasa microalgala. Evolutia algelor si a bacteriilor nu poate fi inteleasa in mod corespunzator daca este studiata individual. Acestea influenteaza impreuna ecosistemele si reprezinta toate modurile de interactiune reciproca imaginabile intre diferite organisme, de la mutualism la parazitism. Algele si bacteriile sunt sinergice, afectand fiziologia si metabolismul fiecaruia, desi bacteriile au fost deseori considerate ca fiind simpli contaminanti ai culturilor de alge. In prezent, interactiunile dintre alge si bacterii sunt vazute ca fiind promitatoare in biotehnologie, asa cum sunt unele studii recente care au aratat un efect pozitiv al interactiunii microalge - bacterii asupra proceselor de crestere si floculare a microalgelor, care sunt etape esentiale in biotehnologia microalgelor. Prin urmare cunostintele si controlul mecanismelor implicate in interactiunea sistemelor microalge - bacterii, ar putea contribui la imbunatatirea procesului de productie a biomasei microalgale. In exemplele interactiunilor microalge-bacterii, schimbul de nutrienti joaca un rol major. Micronutrientii, cum ar fi vitaminele, si macronutrientii azot si carbon, sunt de obicei schimbate intre alge si bacterii. In plus, hormonii excretati de catre bacterii, promoveaza cresterea algelor.

- ***FAZA 2 - Experimentari de optimizare a productiei de biomasa microalgala prin aplicarea unor factori fizico-chimici de stres in procesul de cultivare***.

In cea de-a doua faza a proiectului s-a realizat cresterea productivitatii microalgelor prin aplicarea de diversi factori de stres. In primul rand s-a realizat cultivarea microalgelor pe digestat lichid, flux secundar de la procesul de obtinere a biogazului, care este bogat in azot si fosfor, elemente necesare microalgelor in procesul de crestere, pentru sporirea productivitatii in biomasa. Atat timp cat microalgele au la dispozitie in permanenta azot si fosfor, acestea vor continua sa creasca in biomasa, pana la epuizarea sursei de nutrienti. In conditiile consumului total de nutrienti, microalgele se opresc din crestere si incep sa acumuleze diversi compusi bioactivi. O alta metoda de aplicare a stresului in procesul de cultivare a microalgelor este aplicarea radiatiei laser in timpul cultivarii, in faza exponentiala de crestere a microalgelor. Efectele radiatiilor laser asupra sistemelor biologice sunt bine cunoscute si deja prezinta aplicatii in domeniul medial, in agricultura si in biotehnologie. In cadrul experimentarilor privind stresarea culturilor microalgale folosind radiatia laser, se urmareste efectul pe care il are iradierea laser asupra cresterii productivitatii in biomasa microalgala, folosind doua tipuri de laser care emit lumina la lungimi de unda diferite.

ANUL 2020

- ***FAZA 3 - Optimizarea tehnicilor de concentrare si sedimentare a biomasei microalgale prin procedee fizice si biochimice***.

A treia faza a proiectului a avut ca rezultat identificarea si studierea tehnicilor alternative de concentrare, sedimentare si pretratament a biomasei. Una din cauzele principalele pentru care productia la scara mare a biomasei microalgale prezinta un cost atat de ridicat este consumul mare energetic necesar recoltarii acesteia si operarea unor volume foarte mari de lichid. Procedura de electrocoagulare-floculare (ECF) prezinta avantajul ca nu necesita adaugare de floculanti/coagulanti chimici, astfel nu se introduc in sistem anioni (clor, sulfat), si a fost folosita cu succes in tratametul apelor reziduale. S-a realizat evaluarea performantei procesului de electrocoagulare-floculare (ECF) pentru tratamentul digestatului lichid rezultat dintr-o instalatie pilot de digestie anaeroba a unui amestec de biomasa vegetala (cartof, sfecla de zahar, porumb siloz) si animala (dejectii de pasari si de bovine) in diferite conditii de electrocoagulare-floculare. S-a urmarit cuantificarea efectului pe care de conditiile de operare a procesului de ECF, precum voltajul aplicat intre electrozi si distanta dintre electrozi asupra reducerii turbiditatii, continulului de carbon organic total, continutului total de azot si de fosfor din digestatul obtinut ca flux secundar din procesul de digestie anaeroba pentru obtinere de biogaz. De asemenea, s-au avut in vedere si evolutia pH-ului, conductivitatea electrica si temperatura pe parcursul procesului de electrocoagulare-floculare.

ANUL 2021

- ***FAZA 4 - Metode de pretratament al biomasei microalgale in scopul imbunatatirii randamentului procesului de extractie a moleculelor de interes***

A patra faza a proiectului a fost finalizata prin realizarea procesului de extractie a compusilor bioactivi din biomasa microalgala utilizand ca metoda de pretratament al biomasei microalgale ultrasunetele si compararea eficientei acestei metode cu metodele conventionale de extractie a compusilor de interes. Tulpinile microalgale utilizate pentru aceste experimentari au fost *Chlorella vulgaris* si *Porphiridium purpureum*. S-a realizat analiza compusilor de interes

obtinuti prin fiecare procedeu de extractie (antioxidanti, pigmenti, ficobiliproteine etc.). Intensificarea procesului de extractie a compusilor bioactivi din biomasa microalgala utilizand ultrasunetele: Extractia asistata cu ultrasunete se bazeaza pe efectele cavitatiei acustice, ce consta in formarea si disparitia unor bule de gaz sau vapori ca urmare a producerii de zone de presiune joasa si ridicata in urma parcurgerii mediului lichid de catre undele mecanice ale ultrasunetelor. Propagarea undelor ultrasonice asigura o penetrare mai mare a solventului in matricea probei, crescand contactul dintre proba si solvent, imbunatatind transferul de masa, si in cazul utilizarii unor puteri de ultrasunete ridicate, poate duce la ruperea peretilor celulari biologici. Aceasta tehnica permite efectuarea de extractii simultane, utilizarea cantitatilor mici de solvent, reducerea timpilor de lucru si cresterea randamentului si a calitatii extractului, insa ridica probleme cand se doreste ridicarea la scara, ca urmare a adancimii de penetrare reduse a ultrasunetelor.

Activităţile PN 19.23.01.02 au fost finanţate parţial, astfel că au fost finalizate doar 4 din cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.01.03. Biostimulanți pentru plante pe bază de extracte vegetale – NeXT-STIM

ANUL 2019

- **FAZA 1 - Obținerea unui biohidrogel multifuncțional imprimat molecular, selectiv pentru florotaninuri**

Rezultatele fazei F1, respectiv ale sintezei hidrogelului multifuncțional biostimulant pentru plante pe bază de biopolimeri și polifenoli naturali din extracte vegetale, și ale punerii la punct a setului de (bio)teste pentru evindențierea activității de biostimulant pentru plante, permit trecerea la următoarele etape. Nano-formularea ca biohidrogeluri heterogene, hidrofob – hidrofile, stabile pe o perioadă îndelungată rezolvă concomitent două probleme tehnice ale biostimulanților foliari: creșterea eficienței tratamentelor foliare (reducerea driftului și a numărului de picături reflectate de cuticula frunzei și o mai bună etalare datorită reducerii tensiunii superficiale a soluțiilor ca urmare a prezenței structurilor amfifile), ca și o mai bună umectare a frunzelor și o mai bună penetrarea a ingredientelor prin barierele de permeabilitate din structura frunzei. Preluarea nutrienților de către frunze este un proces în mai multe etape. Frunza este acoperită de o structură non-celulară cuticulară, care reprezintă o barieră de permeabilitate hidrofobă. Nutrienții ionici din Compoziţia biostimulanților cu fertilizanți penetrează cuticula numai prin canalele apoase care se formează în cuticulă. Nanoformularea amfifilă favorizează etalarea pe frunze și formarea canalelor apoase. Prin aceste canale apose penetrează nu numai speciile ionice, dar și structurile polifenolice (stabilizate în mediu apos prin interacție hidrofobă) cu rol de biostimulant pentru plante.

Activităţile PN 19.23.01.03 au fost finantate partial, astfel ca a fost finalizata doar 1 din cele 8 faze prevazute pentru perioada 2019-2022.

Obiectiv 2. Realizarea de materiale polimerice inteligente

PN 19.23.02.01. Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative - MAT-INNOVA

ANUL 2019

Proiectul **Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative «MAT-INNOVA»**, face parte din Obiectivul 2: Realizarea de materiale polimerice inteligente al programului Nucleu Chem-Ergent nr. 23N/11.02.2019 şi îşi propune dezvoltarea ecoeficientă de materiale inteligente, nanocompozite şi compuşi cu utilizări dirijate, prin deschiderea de noi direcţii de cercetare într-unul dintre domeniile principale ale Strategiei de Dezvoltare a Intitutuilui, şi anume Materiale Avansate. Această acţiune va fi posibilă prin îndeplinirea celor **4 obiective generale** ale proiectului propus:

- **O1**. Prepararea unor materiale inteligente compatibile cu imprimarea 4D;
- **O2**. Prepararea unor materiale senzitive pentru detecţia substanţelor psihotrope;
- **O3**. Sinteza şi caracterizarea unor materiale avansate pentru stocare de energie;
- **O4**. Prepararea unor biocompozite pe bază de subproduse agricole şi polimeri biodegradabili pentru injecţie şi termoformare.

- ***FAZA 1 – Modele experimentale pentru realizarea de noi materiale inteligente pentru aplicaţii inovative***
- ***FAZA 2 - Sinteza preliminara a filmelor de polimeri si respectiv a particulelor neimprentate dopate cu substante conductive***
- ***FAZA 3 - Sinteza si caracterizarea materialelor cu schimbate de faza PEG-silice, pe bază de polietilen glicoli (PEGs) şi (3-isocianatopropil) trietoxisilan (NCOTEOS)***
- ***FAZA 4 - Proiectarea unor biocompozite pe bază de subproduse agricole şi polimeri biodegradabili***

In vederea indeplinirii obiectivului proiectului, se preconizeaza urmatoarele rezultate: Realizarea studiului de literatura privind informatiilor teoretice si experimentale utilizate pentru sinteza filmelor (metoda sol-gel si dopare cu substante conductive) si sinteza particulelor utilizate in vederea realizarii amestecului cu pasta de carbon; Selectionarea materiilor prime (monomeri, initiatori, solventi, etc.) care se utilizeaza in sinteza filmelor si a particulelor, astfel incat sa se obtine filme cu compatibilitate ridicata cu suportul si a nano/micro- particulelor; Identificarea parametrilor si a conditiilor optime de reactie astfel incat sa se obtine materiale stabile din punct de vedere termic, filme compacte si omogene, etc; Obtinerea filmelor neimprentate (NIP) omogene, compacte, depuse pe toata suprafata suportului, respectiv a nano/micro-particulelor ce urmeaza a fi inglobate cu pasta de carbon; Doparea straturilor cu substante conductive (polipirol -PPy), polianilina -PANi), oxid de zinc -ZnO) si oxid de magneziu -MgO) si depunerea acestora pe substraturi de sticla; Caracterizarea fizico-chimica a filmelor NIP utilizand diferite tehnici moderne de caracterizare, cum ar fi: Analiza structurala (FT-IR), Analiza morfologica (SEM si AFM), Analiza elementala: EDX (care este inglobat in SEM); Caracterizarea particulelor polipirol si polianilina prin Analiza structurala (FT-IR); Analiza dimensiunii particulelor (DLS); Elaborarea a cel puţin o metodă preliminară de obţinere a unor materiale PEG-silice prin funcţionalizarea unui PEG cu (3-isocianatopropil) trietoxisilan (NCOTEOS); Descrierea a cel puţin unei Compoziţie preliminare de material hibrid PEG-silice cu tranziţie de fază;

Obiectivele proiectului au fost atinse în proporţie de 100 % prin îndeplinirea activităţilor propuse:

- Au fost obtinute cu succes filme neimprentate molecular NIP pe baza de DAMOT-T si TEOS, prin tehnica sol-gel. Filmele au fost dopate cu 20% si 50% substante conductive ZnO, MgO, PPy si PANi si ulterior depuse pe substrat de sticla.
- Filmele NIP dopate cu 20% si 50% substante conductive ZnO, MgO, PPy si PANi a au fost caracterizate fizico-chimic cu ajutorul analizelor morfo-structurale FTIR, SEM (cu EDX) si AFM. Analiza FTIR a confirmat prezența monomerilor silanici precum si efectul doparii asupra matricii polimerice. In urma analizelelor efectuate SEM si comparand filmele NIP dopate cu 20% si 50% substante conductive ZnO, MgO, PPy si PANi, s-a constat ca filmele dopate cu Ppy si PANi prezinta o morfologie mult mai omogena si compacta, cu particule de soli condensate pe suprafata. Totodata, s-a observat ca Ppy si PANi influenteaza aderenta si compatibilitatea la substratul de sticla cu obtinere de filme uniforme si aderente la substrat, comparativ cu ZnO si MgO. Doparea cu 50% PPy si respectiv PANi a condus la o suprafata a filmelor poroasa, cu organizare structurala interesanta. Aceste fenomene valideaza rezultatele analizelor SEM si FTIR confirmand obtinerea unor filme NIP relativ omogene si poroase.

A fost monitorizată eficienţa de cuplare covalentă a diferiţilor PEGs cu NCOTEOS şi au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic materialele hibride PEG-silice obţinute. S-a avut în vedere obţinerea şi selectarea unor sisteme eficiente pentru stocarea de energie termică prin evaluarea proprietăţilor termofizice ale materialelor cu tranziţie de fază studiate.

ANUL 2020

Obiectivul general ***O2.Prepararea unor materiale senzitive pentru detectia substantelor psihotrope***, are ca scop final *dezvoltarea unui senzor, pe baza de polimeri imprentati molecular, pentru detectia electrochimica a substantelor psihotrope (metamfetamina, efedrina si LSD - acid lisergicdietilamid*).

FAZA 5 – Prepararea si depunerea stratului de MIP/NIP grefat si depus pe electrozi serigrafiati pe baza de carbon.

Obiectivul acestei faze a fost indeplinit in proportie de 100%. Pentru indeplinirea obiectivului s-au avut in vedere urmatoarele activităţi:

Activitatea 2.1 Prepararea si depunerea stratului de MIP/NIP dopat si depus pe electrozi serigrafiati pe baza de carbon.

Au fost preparate cu succes filme imprentate molecular si neimprentate molecular (notate MIP-PPy/NIP-PPy si MIP-ZnO/NIP-ZnO) prin metoda sol-gel, dopate cu substante electroconductive (PPy si ZnO). Depunerea s-a realizat prin picurare pe electrozi serigrafiati de carbon.

Activitatea 2.2 Caracterizare fizico-chimica si detectia electrochimica.

Analiza structurala FT-IR a relevat diferente intre filmele imprentate si cele neimprentate, cu peak-uri caracteristice care au confirmat prezenta efedrinei. In spectrul MIP-Ppy, efectul imprentarii moleculare cu efedrina a fost subliniat prin (i) banda larga si intensa cuprinsa intre 3500 cm-1 si 2950 cm-1, banda care cuprinde gruparile metoxi, din jurul valorii 2933 cm-1, suprapuse cu cele caracteristice vibratiilor de intindere ale gruparii C-H din nucleul aromatic al efedrinei inregistrate intre 3500 cm-1 si respectiv 3100 cm-1; (ii) intensitatea peakului inregistrat la 1469 cm-1, benzi specifice efedrinei. Aceste rezultate spectrale evidentiaza prezenta templatului in interactiunile puternice cu matricea organosilanică prin intermediul functionalitatilor amino. In cele doua spectre FTIR ale MIP-Ppy/NIP-Ppy au putut fi observate totodata benzile caracteristice din regiunea 1035-915 cm-1, caracteristice catenei silanolice Si-

O-Si. Atat in spectrul filmelor imprentate MIP-PPy cat si in al celor neimprentate NIP-PPy, s-au observat cu usurinta vibratiile de intindere a legaturilor C-C si C=C prezente in jurul valorii de 1556 cm-1, atribuite incorporarii polipirolului. Vibratia de intindere a legaturii C-N si a inelului aromatic este prezenta in jurul valorii de 1304 cm-1. In cazul filmelor MIP-ZnO si NIP-ZnO, spectrele FTIR au fost similare. In cazul MIP-ZnO se poate observa o crestere a intensitatii peak-ului prezent la 3647 cm-1, caracteristic vibratiilor de intindere a gruparii -OH, dar si a peak-ului prezent in jurul valorii de 1471 cm-1, caracteristic aminei secundare. Aceste diferente pot fi corelate cu prezenta moleculei de efedrina. A putut fi remarcata obtinerea unei catene silanolice mai pronuntate decat in cazul filmului NIP-ZnO.

Analiza morfologica SEM a evidentiat o morfologie relativ neuniforma, poroasa, cu mici fracturi in structura filmului, dar si cu numeroase zone care prezinta aglomerari de particule de polipirol, pentru filmul MIP-PPy, comparativ cu filmul NIP-PPy care a prezentat o morfologie relativ omogena si uniforma, fara rugozitati si fracturi in structura, dar si cu o porozitate ridicata. Tinand cont de aceste aspecte, sunt necesare mai multe studii in vederea stabilirii unui raport optim intre monomeri si efedrina pentru o buna auto-asamblare in procesul de imprentare. Filmele MIP-ZnO si NIP-ZnO au prezentat structuri relativ omogene, cu mici crapaturi si pori. Diferentele dintre filme pot fi corelate cu o buna auto-asamblare intre monomeri si efedrina.

Analiza XRD a evidentiat un caracter amorf pentru PPy si filmele dopate cu PPy, iar pentru ZnO o structură de tip wurtzit, cu formă hexagonală si filmele dopate cu ZnO prezinta un caracter policristalin. Masuratorile de raze X au demonstrat ca atat PPy cat si ZnO au fost incorporate cu succes in reteaua polimerica a filmelor neimprentate si imprentate, date confirmate de analizele morfo-structurale.

Detectia electrochimica - toate filmele au fost caracterizate in regim potentiodinamic, utilizand ca electrolit o solutie care contine 0.1M KCl, 0.05M complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$/ $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Rezultatele obtinute in urma testarii electrochimice a filmelor au aratat modificari semnificative in prezenta si in absenta efedrinei. Diferentele din punct de vedere electrochimic ale filmelor MIP-PPy/NIP-PPy si ale MIP-ZnO/NIP-ZnO confirma faptul ca filmele recunosc efedrina. In ambele cazuri, filmele prezinta potential pentru aplicatii in detectia electrochimica a efedrinei. Rezultatele obtinute in urma detectiei electrochimice sunt calitative. In continuare sunt necesare teste si analize suplimentare pentru detectia cantitativa a efedrinei.

- ***FAZA 6 - Îmbunătăţirea caracteristicilor termo-fizice ale materialelor cu schimbare de fază PEG-silice***

Soluţiile obiectivului O3 al proiectului constau în obţinerea de noi produse hibride cu schimbare de fază (PCMs) ce pot fi integrate în elemente de construcţie pentru clădiri ecologice cu impact pozitiv asupra economisirii de energie primară (energie costisitoare), reducerii cheltuielilor de întreţinere (aspect economic) şi creşterii confortului termic al locuitorilor (probleme de mediu).

Se preconizează ca noile compozite PEG-SiO_2 să aibă entalpii şi temperaturi de topire/solidificare comparabile cu ale precursorului PEG, în timp ce structurile de SiO_2 asigură rezistenţa mecanică necesară, precum şi o uşoară imbunătăţire a comportamentului ignifug al compozitului. Legarea covalentă parţială, împreună cu efectul forţelor capilare şi al forţelor de tensiune superficială vor împiedica curgerea PEG în timpul ciclurilor repetate de topire-solidificare. În plus, introducerea de materiale conductoare termic în structura poroasă a matricii de SiO_2 va contribui la îmbunătăţirea conductivităţii termice a compozitelor PEG-silice.

Pentru atingerea scopului obiectivului general al Fazei 6, s-a urmărit realizarea unor sisteme de tip materiale cu tranziţie de fază (phase changing materials-PCM) în prezenţa unor filleri termoconductivi, cu potenţiale aplicaţii în stocarea pasivă de energie termică. Prin urmare, componentul cu tranziţie de fază (PEG) a fost stabilizat într-o reţea de silice pentru a preveni curgerea şi solubilizarea. Abordarea proiectului privind aceste probleme constă în legarea covalentă a unei fracţii de lanţuri PEG în reţeaua de silice, formându-se aşa numitele sisteme hibride PEG - silice, urmată de adăugarea unor materiale de umplere diferite, ce îmbunatăţesc conductivitatea termică şi care, în final, duc la obţinerea compozitelor cu proprietăţi de stocare de caldură PEG – silice - filler termoconductiv. Introducerea de nanotuburi de carbon, dar şi folosirea unui surfactant (SDS), necesar unei mai bune dispersări a fillerului în material, a asigurat o îmbunătăţire a proprietăţilor fizice ale produşilor modificaţi de PEG-silice. De asemenea, s-a realizat monitorizarea comportamentului la cicluri repetate de topire/ solidificare al materialelor finale şi reproductibilitatea acestuia. Legarea covalentă parţială, împreună cu efectul forţelor capilare şi al forţelor de tensiune superficială au avut rolul de a împiedica curgerea PEG în timpul ciclurilor repetate de topire-solidificare. În plus, introducerea de materiale conductoare termic în structura poroasă a matricii de SiO_2 a contribuit la îmbunătăţirea conductivităţii termice a compozitelor PEG-silice. Prin adăugarea de filleri termoconductivi la materialele stocatoare de energie cu tranziţie de fază (PCM) bazate pe PEG se poate obţine o creştere a conductivităţii termice a materialului, corespunzând obiectivului de a imbunătăţi viteza de încarcare-descarcare a energiei termice în materialul stocator. Metoda de aditivare este hotăratoare pentru obţinerea rezultatului dorit. În literatura de specialitate cel puţin două strategii au dat rezultate notabile, urmărindu-se fie o omogenitate cât mai mare a

materialului, fie crearea unor reţele conductoare termic în material. În perspectivă, este util de încercat realizarea unui cuplaj termic cât mai bun între componentele materialului hibrid sau compozit.

- ***FAZA 7 - Dezvoltarea unei tehnologii de laborator pentru obţinere de biocompozite pe bază de subproduse agricole şi polimeri biodegradabili***

Experimente efectuate pentru evaluarea a compatibilităţii materialelor de ramforsare cu matricelele polimerice au fost stabilite mai metodele de tratare a suprafetelor pentru o compatibilizare superioară.

Au fost identificate mai multe tipuri de tratamente termice şi chimice pentru realizarea unei compatibilităţi avansate a fibrelor vegetale cu matricele polimerice.

Dintre materialele de tratare chimică cele mai eficiente sau dovedit anhidridele acizilor organici, atât din punct de vedere tehnologic cât şi al costurilor care se vor reflecta în preţul produsului final.

Au fost realizate 40 de compozite utilizând polimeri biodegradabili produşi industrial care în ultimii ani au început să fie utilizaţi pe scară largă la fabricarea ambalajelor: poliacidul lactic (PLA 2003D), polibutilen adipat-co-tereftalat (PBAT – Ecoflex 1200), polietilenglicol (PEG 4000) şi materiale lignocelulozice rezultate din deşeuri de la recoltarea sau prelucrarea produseor agricole: paie de grâu (PG), coceni de porumb (CP), coji de nuci (CN), sâmburi de prune (SP) şi de caise (SC) şi piersici (SP).

Compozitele rezultate au fost caracterizate prin microscopie (SEM), termogravimetrie (HRM-TGA), calorimetrie diferenţială (DSC) şi analiză mecanic dinamică DMA

- ***FAZA 8 – Realizarea de filamente din noile materiale***

Toate obiectivele fazei au fost indeplinite in totalitate.

Indicatorii asociati pentru monitorizare si evaluare au fost realizati deoarece s-a realizat un tip nou de filament pentru imprimarea 4D, s-a elaborat o metoda mentru conferirea si recuperarea memoriei, s-a elaborat un studiu privind influenta structurii chimice a polimerilor compoundati asupra comportarii la conferirea si recuperarea memorie, s-au trimis spre publicare 3 articole dintre care 1 a primit acordul de publicare. S-a prezentat o comunicare ştiinţifica la simpozionul international PRIOCHEM 2020.

Nu exista intarzieri in implementarea proiectului.

Proiectul continua cu realizarea fazei 9 care la subiectul “Materiale cu memorie” va rezolva probleme legate de corectia Formulărilor filamentelor selectate in functie de marimea efectului de conferire-recuperare memorie dorit, de comportarea la imprimarea 4D, rezulatele urmand a fi diseminate prin participari la conferinte, redactare articole, posibil depunere cerere de brevet.

ANUL 2021

- ***FAZA 9 - Proiectarea şi caracterizarea materialelor cu proprietăţi de stocare de energie termică pe bază de compozite PEG-silice -***

Pentru atingerea scopului prezentului obiectiv general, acela de dezvoltare a unor produse inovative pentru stocarea pasivă de energie termică, au fost utilizate în cadrul prezentului studiu **formulări originale**, de hibride polietilen glicol – silice (PEG –Si), integrate intr-o matrice anorganică de silice sintetizată *in situ* prin metoda sol-gel.

În cadrul etapei a treia a acestui obiectiv (**O3**) s-a urmărit realizarea unor sisteme de tip materiale cu tranziţie de fază (phase changing materials - PCM) cu structură stabilizată. Prin urmare, componentul cu tranziţie de fază (PEG) a fost stabilizat într-o reţea de silice generată *in situ* pentru a preveni curgerea şi solubilizarea. Pentru a împiedica curgerea PEG la topire, noi am propus o nouă soluţie şi anume: cuplarea unei mici fracţii de molecule de PEG la reţeaua anorganică de silice formată *in situ*, prin intermediul unui procedeu sol-gel. Cuplarea are loc prin legături covalente uretanice, formate între grupele hidroxil de la PEG şi grupele izocianat de la (3-isocianatopropil)-trietoxisilan (NCOTEOS). S-a reuşit obţinerea unui compozit cu forma stabilizată, care poate fi folosit ca atare sau înglobat în alte tipuri de matrice. În acest compozit nou, PEG acţionează ca material cu tranziţie de fază, în timp ce reţeaua de silice generată *in situ* este materialul suport ce previne curgerea PEG şi asigură rezistenţa mecanică a structurii obţinute. Au fost evaluate proprietăţile fizice (temperatura de tranziţie de fază, căldura latentă, transferul de căldură, rezistenţa mecanică, conductivitatea termică, etc.), morfologia (SEM) şi structura (spectrometrie FTIR) pentru compozitele PEG-silice obţinute. Monitorizarea reproductibilităţii pe termen lung a comportamentului la topire/răcire a fost realizată în vederea evaluării fiabilităţii compozitelor ca materiale de stocare de caldură. Legarea covalentă parţială, împreună cu efectul forţelor capilare şi al forţelor de tensiune superficială au avut rolul de a împiedica curgerea PEG în timpul ciclurilor repetate de topire-solidificare. În plus, introducerea de materiale conductoare termic (OH-MWCNT) în structura matricii de SiO_2 a contribuit la îmbunătăţirea conductivităţii termice a compozitelor PEG-silice cu formă stabilizată obţinute.

- ***FAZA 10 – Experimentarea tehnologiei prin producerea unor loturi test de biocompozite pe baza de subproduse agricole si polimeri biodegradabili (prototipuri)***

Au fost realizate 30 de compozite utilizând doi polimeri biodegradabili produşi industrial care în ultimii ani au început să fie utilizaţi pe scară largă la fabricarea ambalajelor: poliacidul lactic (PLA 2003D), polibutilen adipat-co-tereftalat (PBAT – Ecoflex 1200) şi materiale lignocelulozice rezultate din deşeuri de la recoltarea sau prelucrarea produseor agricole: paie de grâu (PG), paie de rapiţă (PR), coceni de porumb (CP) şi coji de nuci (CN).

În urma analizelor efectuate, termogravimetrie, calorimetrie cu scanare diferenţială şi analiză mecanică în regim dinamic s-a constatat o bună compatibilizare şi dispersare a componentelor în matricele polimerice fără afectarea semnificativă a proprietăţilor termice şi fizico-mecanice iniţiale a acestora ceea ce le conferă o bună prelucrabilitate. În unele cazuri s-a constatat îmbunătăţirea stabilităţii termice datorate prezenţei materialelor lignocelulozice.

Analiza termogravimetrică efectuată în urma expunerii biocompozitelor polimerice la influenţa condiţiilor climatice evidenţiază continuarea degradării foto-oxidative la 24 de luni de expunere.

FAZA 11 – Realizarea noilor materiale inteligente prin procedee de modificare, in functie de cerintele imprimarii 4D prin metoda filamentului topit si cele ale aplicatiilor inovative vizate

S-au realizarea noi materiale inteligente prin procedee de modificare, in functie de cerintele imprimarii 4D prin metoda filamentului topit si cele ale aplicatiilor inovative vizate.

Rezultatele obtinute arata ca un rol hotarator in eficienta obtinerii compoundurilor inteligente cu memoria formei il are in special tipul de TPU. In functie de acesta se pot realiza compounduri care suporta un singur ciclu de conferire -recuperare memorie sau cu cel putin trei astfel de cicluri. Daca poliuretanul este format din acelasi tip de blocuri rigide care la topire se intrepatrund cu lanturile macromoleculare ale PLA atunci , la racire rezulta materiale polimerice cu memorie care suporta un singur ciclu conferire memorie – deformare. Daca este format din mai multe tipuri de blocuri rigide atunci prin compoundare cu TPU rezulta materiale cu memorie care suporta mai multe cicluri conferire – recuperare memorie. Caracterizarea termica a compoundurilor selectate va aduce informatii suplimentare legate de modul prin care se poate controla efectul de memorie cu ajutorul morfologiei TPU si PLA.

S-au selectat 4 Compoziţii, 4 Formulări, un procedeu si 4 aspecte tehnologice de interes pentru lucrarile viitoare. Parte din rezultatele obtinute au fost diseminate prin trimiterea spre publicare a unui articole care in prezent se afla in faza de evaluare. S-au prezentat doua lucrari la conferinta internationala PRIOCHEM Bucureşti 2021. S-a publicat un capitol in cartea „Starch -Evolution and Recent Advances" S-a depus o cerere de brevet la OSIM.

Toate obiectivele fazei au fost inteplinite in totalitate. Indicatorii asociati pentru monitorizare si evaluare au fost realizati Nu exista intarzieri in implementarea proiectului. Proiectul continua conform planului de realizare al proiectului.

FAZA 12 - Prepararea unui electrod modificat pe bază de particule MIP/NIP și pastă de carbon

Obiectivul fazei a fost îndeplinit în proporție de 100%. În această fază s-au realizat studii privind obiectivul fazei anterioare, în vederea optimizării procedeului de obținere al filmelor MIP, procedeului de uscare/maturare al filmelor, pentru a îmbunătății compatibilitatea dintre filme și electrodul de carbon. În urma acestor studii, au rezultat filme capabile să recunoască și să re-lege molecula de efedrină din soluții apoase. Validarea metodei de preparare a condus la elaborarea tehnologiei de obținere a filmelor MIP dopate cu ZnO, prin metoda sol-gel și depuse pe electrozi serigrafiați de carbon.

Activitatea 3.1 Prepararea particulelor MIP/NIP și prepararea electrodului prin amestecarea particulelor obținute cu pasta de carbon.

- Primul pas a constat in sinteza particulelor MIP și NIP pe bază de MAPTES și TEOS, prin metoda sol-gel, în mediu bazic. După sinteză, particulele au fost spălate cu apă și apă/etanol pentru îndepărtarea efedrinei;

- Au fost preparate cu succes filmele MIP/NIP pe bază de particule MIP/NIP/MIP spălate/NIP spălate, polipirol și pastă de carbon. Soluțiile utilizate la prepararea filmelor au fost preparate prin dispersarea particulelor sintetizate, polipirolului și a pastei de carbon în acetonă. După omogenizare (ultrasonare – 20 min), soluțiile au fost depuse prin picurare direct pe suprafața electrodului serigrafiat de carbon. După depunere, filmele au fost menținute la temperatura camerei pentru 30 de minute și maturate la 55°C pentru 24h.

Activitatea 3.2 Caracterizare fizico-chimica și detecția electrochimică.

1. Caracterizarea fizico-chimică a particulelor sintetizate

Particulele sintetizate au fost analizate utilizând diferite tehnici de caracterizare, FT-IR, SEM, BET, DLS, TGA și UV-VIS. Analiza structurală a fost realizată cu ajutorul spectroscopiei FT-IR, aceasta evidențiind mai multe benzi caracteristice atât ale monomerilor, cât și ale efedrinei, dar care au atestat și formarea matricei polimerice O-Si-O. Morfologia particulelor a fost studiată cu ajutorul SEM, DLS și BET. Imaginile SEM au evidențiat particule cu forme neregulate, aglomerate. Diametrul și potențialul Zeta al particulelor au fost studiate cu ajutorul DLS. Analiza DLS a evidențiat formarea agregatelor în cazul particulelor MIP, NIP și MIP după îndepărtarea efedrinei, un diametru mai mic al particulelor NIP comparativ cu MIP, și diminuarea diametrului particulelor după procedeul de spălare, ceea ce

se poate corela cu îndepărtare efedrinei. În același timp, analiza BET a evidențiat diferențe considerabile între particulele MIP, NIP și MIP după procedeul de spălare. Analiza TGA a arătat diferențe între termogramele particulelor MIP, NIP și MIP după spălare, ceea ce se poate corela cu prezența efedrinei în structura particulelor MIP, dar și cu îndepărtarea efedrinei după procedeul de spălare. Totodată, termogramele au evidențiat o stabilitate termică ridicată, dar și prezența efedrinei în structura filmelor. Îndepărtarea efedrinei în urma procedeului de spălare a fost studiată cu ajutorul UV-VIS. Particulele au fost spălate până când apele de spălare nu au mai prezentat peak-urile caracteristice ale efedrinei.

2. Caracterizarea fizico-chimică și electrochimică a filmelor obținute pe baza particulelor

Au fost preparate cu succes filme prin incorporarea particulelor sintetizate anterior, PPy și pastă de carbon, și depuse prin picurare pe electrozi serigrafiați de carbon. Analiza structurală a fost realizată cu ajutorul spectroscopiei FT-IR, evidențiind mai multe benzi caracteristice ale particulelor, PPy, lucru care atestă incorporarea cu succes a particulelor MIP/NIP în structura filmelor. Termogramele au evidențiat o stabilitate termică ridicată a filmelor. Caracterul electrochimic al filmelor fost studiat după procedeul de maturare și după punerea în contact cu soluția de efedrină. În urma rezultatelor obținute, se poate spune că filmul MIP C-PPy ex a fost capabil să recunoască și să re-lege molecula de efedrină din soluții apoase după 1 min de la contact. Având în vedere rezultatele obținute, se poate concluziona că filmele obținute în prima parte a studiului sunt mai performante, adică sunt capabile să recunoască și să re-lege molecula de efedrină din soluții apoase. Cercetările viitoare se vor axa pe optimizarea procedeului de obținere al particulelor, în vederea îmbunătățirii capacității de recunoaștere/re-legare, dar și pe optimizarea și îmbunătățirea procedeului de obținere al filmelor.

ANUL 2022

FAZA 13 – Demonstrarea funcţionalităţii şi a utilităţii tehnologiei propuse în scopul promovării - *a* proiectului ***„Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative «MAT-INNOVA»”.***

Au fost realizate 6 compozite utilizând doi polimeri biodegradabili produşi industrial, poliacidul lactic (PLA 2003D) şi polibutilen adipat-co-tereftalatul (PBAT – Ecoflex 1200) şi materiale lignocelulozice din subproduse rezultate de la recoltarea sau prelucrarea produseor agricole: paie de rapiţă (PR) şi coceni de porumb (CP). In colaborare cu SC Duton Plast Muscel SA din compozitele de mai sus a fost extrudate folii de 0,5mm care au fost testate la obţinerea de caserole (pentru produse din carne) şi cofraje pentru ouă. Analizând produsele rezultate prin termoformare s-a constatat că pentru caserole destinate conservării produselor din carne sunt mai adecvate, cel puţin din punct de vedere a aspectului, materialele cu un conţinut mai mic de material lignocelulozic (de până la 10%) iar pentru cofraje cele cu mai mult PBAT (50%) care contribuie la o rezistenţă superioară la închideri şi deschideri repetate. De asemenea se constată o foarte bună rezistenţă a cofrajelor la stivuire. Luând în calcul că un cofraj cu 10 ouă cântăreşte maximum 800-850g putem estima că şi cele cu rezistenţa cea mai mică (17kgf) pot fi aşezate unele peste altele până la 20 de bucăţi. Analiza termogravimetrică efectuată în urma expunerii biocompozitelor polimerice la influenţa condiţiilor de pastrare în frigider/congelator nu evidenţiază modificarea semnificativă aproprietăţiloe materialului cu excepţia absobţiei de apă care poate ajunge până la 1,2-1,3% ceea ce nu va afecta prprietăţile materialului în ciclurile ulterioare de reutilizare/reciclare după caz.

FAZA 14 – Model funcţional pentru controlul aderenţei dintre straturile de material depuse prin imprimare 4D şi a variaţiei proprietăţilor în timp.

S-a elaborat tehnologia pentru realizarea in laborator a 4 tipuri de materiale polimerice inteligente care are ca faze specifice uscarea polimerilor, dozare, dispersare componenti cu omogenizare in topitura, formare filament cu si fara granulare intermediara.

Analiza gradului de realizare a indicatorilor asociati pentru monitorizarea si evaluarea rezultatelor preconizati la inceperea proiectului a aratat ca toate tintele au fost atinse: 1 tehnologie, 2 metode, 4 formulara/Compoziţii, 1 procedeu, 4 Comunicări ştiinţifice, 5 articole, 1 capitol carte, 1 cerere de brevet. Toate obiectivele fazei au fost indeplinite in totalitate. Nu exista intarzieri in implementarea proiectului.

Rezultatele ştiinţifice au fost valorificate prin ***1 articol ISI***: Doina Dimonie, Bogdan Trica, Celina Damian, Roxana Trusca, Embeded Target filler and Natural Fibres as Interface Agents in controlling the Stretchability of New Starch and PVOH -based materials for Rethinked Sustainable Packaging, Materials, 15, 1377, 2022.

FAZA 15 – Elaborarea tehnologiei de laborator pentru prepararea senzorilor

Obiectivul fazei a fost îndeplinit în proporție de 100%. În cadrul acestei faze s-au realizat studii privind optimizarea si reproductibilitatea electrozilor modificați pentru detecția efedrinei. Prima parte a studiului care reprezintă Obiectivul 1 al proiectului expune reproductibilitatea electrozilor modificați cu filme MIP via metoda sol-gel, dopate cu ZnO. Partea a doua din proiect care corespunde cu Obiectivul 2, prezinta optimizarea caracteristicilor electrozilor

modificați pe bază de pastă de carbon și particule polimerice MIP (sintetizate prin metoda sol-gel). Pentru îndeplinirea obiectivelor s-au avut în vedere următoarele activități:

Activitatea 4.1 Optimizarea, definitivarea si reproductibilitatea caracteristicilor senzorilor SPE şi respectiv a electrodului modificat pentru detecția substanțelor psihotrope. Cercetările s-au axat pe optimizarea si reproductibilitatea electrozilor modificați pentru detecția efedrinei. Prima parte a studiului care reprezintă Obiectivul 1 al proiectului expune reproductibilitatea electrozilor modificați cu filme MIP via metoda sol-gel, dopate cu ZnO. Partea a doua din proiect care corespunde cu Obiectivul 2, prezinta optimizarea caracteristicilor electrozilor modificați pe bază de pastă de carbon și particule polimerice MIP (sintetizate prin metoda sol-gel). Prin urmare, în ultima fază din proiect, pentru analiza reproductibilității proprietăților filmelor imprentate MIP si de control NIP, au fost optimizate rețetele de sinteza sol-gel (prepararea a constat in obținerea a 4 filme MIP, respectiv 4 NIP, în condiții identice). În ambele cazuri, filmele au fost depuse pe electrozi serigrafiați de carbon (SPCE), caracteristicile senzorilor SPCE fiind reproductibile prin caracterizare morfologica si electrochimica. Electrozii modificati pentru detectia efedrinei s-au dovedit a fi reutilizabili si relativi ieftini. Senzorul pe bază de particule MIP si pasta de carbon s-a dovedit a fi mult mai eficient comparativ cu senzorul cu filme cu ZnO în detectarea clorhidratului de efedrină din soluții apoase.

Activitatea 4.2 Elaborarea tehnologiilor de laborator pentru prepararea senzorilor SPE si respectiv a electrodului modificat. Analiza reproductibilității proprietăților filmelor pe baza de MIP si pasta de carbon a condus cu succes la elaborarea tehnologiei de laborator de obținere a senzorilor serigrafiați pentru detecția efedrinei din soluții apoase. Ambele obiective specifice din aceasta etapa a proiectului care au constat in optimizarea si reproductibilitatea caracteristicilor senzorilor cu efedrina au fost realizate in totalitate.

Activitatea 4.3 Diseminarea rezultatelor.

- ***FAZA 16 – Stabilirea condiţiilor optime de preparare a produselor finale de stocare de energie şi verificarea funcţionalităţii modelelor experimentale***

Pentru atingerea scopului prezentului obiectiv general, acela de dezvoltare a unor produse inovative pentru stocarea pasivă de energie termică, au fost utilizate în cadrul prezentului studiu formulări originale, de compozite pe bază de materiale cu tranziţie de fază cu formă stabilizată de tip polietilen glicol – silice –nanotuburi de carbon (TP4_1000 şi TP4_6000), integrate în materiale de construcţie de tip mortar sau ipsos, în vederea obţinerii unor elemente de construcţie (cărămizi pentru faţada clădirilor), capabile să stocheze căldura în exces din timpul zilei, pentru a o elibera în timpul nopţii, realizând în acest fel o reducere a diferenţelor de temperatură şi o îmbunătăţire a confortului persoanelor din interiorul spaţiilor închise, precum şi reducerea consumurilor energetice ale clădirilor.

Noile elemente de construcţie dezvoltate în cadrul acestui studiu asigură îmbunătăţirea stabilităţii structurale pentru un material care prezintă tranziţie de fază prin integrarea acestuia într-o matrice anorganică, corelată cu menţinerea unei capacităţi cât mai ridicate de a stoca energia termică. Se previne astfel migrarea sau pierderea PCM-ului (PEG) în urma ciclurilor repetate de încălzire-răcire.

Rezultatele realizate în cadrul fazei sunt:

- 1 Produs experimental optimizat - destinat stocării pasive de energie termică pe bază de PEG 1000-silice-nanotuburi de carbon; - 1 Procedeu de obţinere a unui produs destinat stocării de energie termică, de tipul material compozit cu formă stabilizată, pe bază de PEG6000 - silice – nanotuburi de carbon; - 1 Procedeu de testare – A fost descris un procedeu de testare la compresiune a elementelor de construcţie de tip cărămizi de faţadă, cu proprietăţi de stocare de energie termică, pe bază de mortar sau ipsos, în care au fost încorporate materiale cu tranziţie de fază cu formă stabilizată; 2 Metode de obţinere a unor materiale compozite cu proprietăţi de stocare pasivă a energiei termice; - 1 Articol ISI trimis spre publicare – A fost trimis spre publicare 1 articol ISI; - 1 Comunicare ştiinţifică – o parte din rezultatele ştiinţifice obţinute în cadrul proiectului au fost diseminate prin participarea la 1 conferinţă ştiinţifică; - 1 Cerere de brvet – A fost înregistrată la OSIM cererea de brevet cu numarul A2022-00629/13.10.2022.

Activităţile PN 19.23.02.01 au fost finanţate în totalitate, astfel că au fost finalizate toate cele 16 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.02.02. Materiale polimerice avansate cu enzime imobilizate covalent folosind *spacer arms* din deșeuri de PET

ANUL 2019

- ***FAZA 1 - Studiu privind obținerea membranelor polimerice de ultrafiltrare și cercetări preliminare privind obținerea structurilor diaminice în urma procesului de aminoliză a deșeurilor de PET***

Primul obiectiv, **vizat și realizat**, a presupus preapararea de membrane, utilizând cei 4 copolimeri AN- AA, preparați anterior. În figura 2, este redată imaginea cu doi dintre copolimeri, cu membranele corespunzătoare

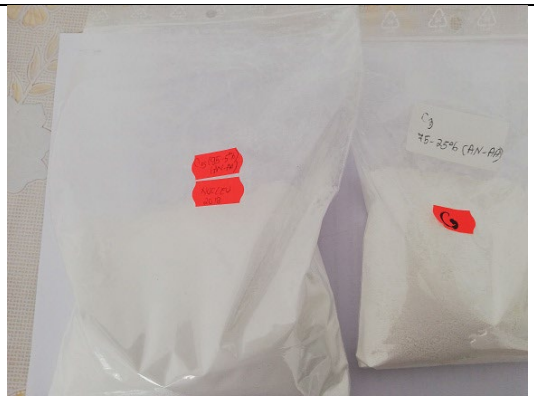


Fig. 7. *Copolimeri și membrane*

Al doilea obiectiv, **vizat și realizat**, a presupus caracterizarea membranelor dezvoltate, prin tehnici moderne. În acest scop au fost realizate atât studii de Compoziţie chimică (spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier-FTIR), cât și determinări de comportament termic (Analiză Termogravimetrică- TGA).

Al treilea obiectiv, **vizat și realizat***,* s-a referit la obținerea unui compus diaminic, în urma procesului de aminoliză a deșeurilor de PET. Dezvoltarea acestui tip de compus spacer arm reprezintă o noutate la nivel mondial, cel mai important aspect reprezentându-l lungimea reglabilă a lanțului diaminic.

În figura 3 este redată instalația de laborator avută în vedere la realizarea reacției de aminoliză.

Fig. 3. *Instalația de laborator folosită la aminoliza deșeurilor de PET*

Activităţile PN 19.23.02.02 au fost finanţate parţial, astfel că a fost finalizată doar 1 din cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.02.03. Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice

ANUL 2019

Pentru anul 2019 programul nucleu intitutlat: „Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice” a fost alcătuit din două faze.

- ***FAZA 1 - Cercetări privind formularea microemulsiei cu componente biocompatibile pentru eliberarea controlată a principiilor active dermato-cosmetice.***

Obiectivele fazei Nr. 1 “Cercetări privind formularea microemulsiei cu componente biocompatibile pentru eliberarea controlată a principiilor active dermato-cosmetice” din cadrul proiectului ”Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice” au fost îndeplinite integral.

Proiectul a propus şi realizat obţinerea unor sisteme de tip macroemulsii cu ulei vegetal din sâmburi de struguri și IPM drept faze uleioase şi microemulsii cu ulei din sâmburi de struguri drept fază uleioasă și conţinut minim de surfactanţi, utilizând diverse amestecuri de surfactanţi naturali şi sintetici. Macroemulsiile obținute au fost vizualizate la microscop observându-se că odată cu creșterea concentrației amestecului de surfactanți, se înregistrează scăderea dimensiunii picăturilor fazei dispersate, dar în același timp dimensiunea picăturilor de fază uleioasă este cu atât mai mică cu cât HLB-ul combinației de surfactanți este mai potrivit pentru sistemul studiat. Pentru microemulsii obținute s-a realizat studiul diagramelor de fază ale sistemelor apă-ulei-amestec de surfactanți. Totodată în această etapă s-a propus și realizat încapsularea de principii active (curcumină) in microemulsie, care să asigure o eficienţă crescută în traversarea barierei cutanate şi o cedare controlată a substanţelor active în formulări dermato-cosmetice.

- ***FAZA 2 - Realizarea unor produse pe bază de microemulsii cu principii active hidrofile şi hidrofobe încapsulate.***

Obiectivele fazei Nr. 2 “Realizarea unor produse pe bază de microemulsii cu principii active hidrofile si hidrofobe încapsulate” din cadrul proiectului ”Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice” au fost îndeplinite integral.

Proiectul a propus şi realizat obţinerea unor sisteme de tip microemulsii cu ulei vegetal din sâmburi de struguri drept fază uleioasă, variind tipul și raportul molar de surfactanţi și cosurfactanți biocompatibili. S-a propus și realizat modelarea prin design de exepriment a formării microemulsiilor, variind tipul și raportul masic surfactant-cosurfactant. Pentru microemulsii obținute s-a realizat studiul diagramelor de fază ale sistemelor apă-ulei-amestec de surfactant și cosurfactant. Microemulsiile obținute au fost caracterizate fizic utilizând diverse tehnici prin care se descrie tipul și structura acestora. Totodată în această etapă s-a propus și realizat studiul preliminar al influenței încapsulării de principii active dermato-cosmetice (curcumină drept principiu hidrofob și vitamina C drept principiu hirofil) în microemulsie asupra stabilității și tipul microemulsiilor, care să asigure o eficienţă crescută în traversarea barierei cutanate, o cedare controlată a substanţelor active în formulări dermato-cosmetice, să crească solubilitatea principiilor active și să le protejeze de reacții degradative. Această etapă a studiului are o contribuție importantă pentru formulatorii de microemulsii și demostrează posibilitatea obținerii de sisteme termodinamice stabile folosind chiar și uleiuri vegetale drept fază uleioasă. S-a realizat diseminarea rezultatelor prin participarea la conferință internațională (9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries) cu prezentarea intitulată ”Dermato-cosmetic delivery systems using biocompatible microemulsions”, Ludmila Otilia Cinteza, Cristina Scomoroscenco, Ioana Catalina Gifu, Raluca Ianchis, Cristina Lavinia Nistor, Cristian Petcu, Claudia Mihaela Ninciuleanu, Elvira Alexandrescu, Catalin Ionut Mihaescu, Mircea Teodorescu, prezentare orală. De asemenea, a fost trimis spre publicare articolul intitulat “Vegetable oil-based microemulsions with dermato-cosmetic applications”, Cristina Scomoroscenco, Ludmila Otilia Cinteza, Mircea Teodorescu, Ioana Catalina Gifu, Raluca Ianchis, Cristina Lavinia Nistor, Cristian Petcu, Claudia Mihaela Ninciuleanu, Elvira Alexandrescu, Catalin Ionut Mihaescu, in revista Buletin Ştiinţific - Universitatea Politehnica din Bucureşti, la Seria B - Chimie şi Ştiinţa Materialelor.

ANUL 2020

Pentru anul 2020 programul nucleu intitutlat: „Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice” a fost alcătuit dintr-o singură fază:

- ***FAZA 3 - Studii de optimizare a microemulsiilor cu principii active şi utilizarea lor pentru obținerea sistemelor tip microemulsii-gel.***

Obiectivele fazei „Studii de optimizare a microemulsiilor cu principii active şi utilizarea lor pentru obținerea sistemelor tip microemulsii-gel” din cadrul proiectului ”Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice” au fost îndeplinite integral.

Proiectul a propus şi realizat obţinerea unor sisteme de tip microemulsii gel (11 formulări/ compoziții) cu ulei vegetal din sâmburi de struguri drept fază uleioasă, variind tipul și concetratia de polimeri biocompatibili. În cadrul studiului s-au utilizat 2 metodologii de preparare a microemulsiilor gel.

S-a propus și realizat selecția microemulsiei optimizate, care a fost baza microemulsiilor gel. Astfel, microemulsiile obținute au fost caracterizate fizic utilizând diverse tehnici prin care se descrie tipul și structura acestora. Totodată în această etapă s-a propus și realizat studiul influenței încapsulării de principiu activ dermato-cosmetic (curcumină drept principiu hidrofob) în microemulsiile gel preparate, care să asigure o eficienţă crescută în traversarea barierei cutanate și o cedare controlată. Astfel, au fost obţinute încă 2 Compoziţii de microemulsii gel cu principiu activ încapsulat. Testarea influenţei polimerilor asupra profilului de cedare a principiilor active dermato-cosmetice, din formulările pe bază de microemulsii-gel, a fost determinată printr-un experiment de eliberare in vitro.

S-a realizat diseminarea rezultatelor prin participarea la conferință internațională (3rd International Conference On Emerging Technologies In Materials Engineering) cu prezentarea intitulată „Curcumin delivery systems with biomedical applications”, Cristina Scomoroscenco, Ludmila Otilia Cinteza, Raluca Ianchis, Cristina Lavinia Nistor, Cristian Petcu, Claudia Mihaela Ninciuleanu, Elvira Alexandrescu, Catalin Ionut Mihaescu, Mircea Teodorescu, de tip poster.

ANUL 2021

Pentru anul 2021 programul nucleu intitutlat: „Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice” a fost alcătuit dintr-o fază, separata în 2 părți.

- ***FAZA 4 - Demonstrarea functionalitatii modelelor experimentale pe baza de microemulsii-gel cu principii active hidrofile si hidrofobe***

Toate obiectivele fazei Nr. 4 (partea 1+2) "Demonstrarea funcţionalităţii modelelor experimentale pe bază de microemulsii-gel cu principii active hidrofile şi hidrofobe" din cadrul proiectului "Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice" au fost îndeplinite cu succes.

Proiectul a propus şi a realizat evaluarea viabilității celulare, pe celule de keratinocite umane.

De asemenea, proiectul a propus şi a realizat verificarea efectului asupra stabilității principiului activ încapsulat, în acest caz curcumina. Selecția principiului activ a fost bazată pe tipul de microemulsie care a stat și la baza microemulsiilor gel, și anume o microemulsie de tip ulei în apă (U/A), și a caracterului hidrofob al curcuminei. Probele de microemulsie și microemulsii gel au fost supuse degradării, folosind două metode, prin iradiere cu lumină UVC și în al doilea caz termic.

Evaluarea efectului asupra activității specifice a principiului activ model încapsulat a fost propusă și realizată în cadrul acestei etape a proiectului. Deoarece principiul activ folosit drept model în cadrul acestui studiu a fost curcumina, care are proprietăţi antioxidante, a fost studiat caracterul antioxidant al curcuminei încapsulate.

Proiectul a propus şi realizat evaluarea cedării in vitro a principiului activ model. Deoarece microemulsia este de tip ulei în apă (U/A), a fost selectat un principiu activ lipofil, respectiv curcumina.

De asemenea, proiectul a propus şi realizat studiul in vitro a permeabilității în piele a curcuminei încapsulată în microemulsia optimizată și microemulsiile-gel; etapă importantă, deoarece formulările dezvoltate au scopul de a fi utilizate drept sisteme de transport eficiente în livrarea principiilor active în piele.

ANUL 2022

- ***FAZA 5 – Sinteza și caracterizarea de nanoparticule din biopolimeri pentru cedare controlată a principiilor active***

Toate obiectivele fazei nr. 5 au fost îndeplinite cu succes**.**

- Proiectul a propus şi realizat obținerea și caracterizarea de nanoparticule polimerice obținute din biopolimeri cum sunt alginatul, chitosanul și combinațiile acestora.
- S-a propus și realizat selecția unor combinații de polimeri și a condițiilor de reticulare adecvate pentru obținerea unor sisteme cu stabilitate crescută și a capacitate mare de încapsulare a principiilor active.
- De asemenea proiectul a propus şi a realizat evaluarea viabilității celulare, pe celule de keratinocite umane. Studiul a arătat că nanoparticulele au o citotoxicitate scazută.
- S-a realizat diseminarea rezultatelor prin trimiterea unui articol spre publicare la Antioxidants.

- ***FAZA 6 - Realizarea unor produse pe bază de nanoparticule din biopolimeri și studiul profilelor de cedare ale principiilor active model selecționat***

Toate obiectivele fazei nr. 6 au fost îndeplinite cu succes.

- Proiectul a propus şi realizat obținerea și caracterizarea de nanoparticule polimerice obținute din biopolimeri cum sunt alginatul, chitosanul și combinațiile acestora.
- S-a propus și realizat studiul influentei tipului de polimer, a caracteristicilor nanosistemelor, (dimensiune, morfologie) și a metodei de încapsulare asupra profilelor de cedare a principiilor active dermato-cosmetice încapsulate.
- S-a realizat diseminarea rezultatelor prin publicarea a două articole:

1. Synergistic Antioxidant Activity and Enhanced Stability of Curcumin Encapsulated in Vegetal Oil-Based Microemulsion and Gel Microemulsions, Cristina Scomoroscenco, Mircea Teodorescu, Sabina Georgiana Burlacu, Ioana Catalina Gîfu, Catalin Ionut Mihaescu, Cristian Petcu, Adina Raducan, Petruta Oancea and Ludmila Otilia Cinteza, Antioxidants 2022, 11, 854.
2. Influence of the Hydrophobicity of Pluronic Micelles Encapsulating Curcumin on the Membrane Permeability and Enhancement of Photoinduced Antibacterial Activity, Maria Antonia Tănase, Andreia Cristina Soare, Lia Mara Diţu, Cristina Lavinia Nistor, Catalin Ionut Mihaescu, Ioana Catalina Gifu, Cristian Petcu and Ludmila Otilia Cinteza, Pharmaceutics 2022, 14, 2137.

- ***FAZA 7 - Optimizarea experimentelor pe bază de nanoparticule polimerice cu principii active hidrofobe și hidrofile și încapsularea în formulări pentru tratamentul transdermic. Partea I***

Toate obiectivele fazei nr. 7 din cadrul proiectului "Sisteme polimerice pentru cedare controlată a principiilor active în formulări dermato-cosmetice" au fost îndeplinite cu succes**.**

Activităţile PN 19.23.02.03 au fost finanţate parţial, astfel au fost finalizate doar 6 (faza 7 parţial) din cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

Obiectiv 3. Dezvoltarea de nanotehnologii pentru monitorizarea şi îmbunătăţirea calităţii vieţii

PN 19.23.03.01. Nanotehnologii cu aplicaţii în monitorizarea şi protecţia mediului (NanoEnv)

ANUL 2019

FAZA 1 - Dezvoltarea de protocoale de sinteza si caracterizare a nanoarhitecturilor pe baza de materiale apatitice

In cadrul primei etape au fost identificate doua metode de introducere a materialului magnetic in Compoziţia de nanoarhiteectura apatitica: in timpul sintezei si post sinteza. Astfel, au fost dezvoltate protocoalele de sinteza si caracterizare a materialelor apatitice cu proprietati controlate; au fost identificate procedurile de laborator pentru aplicarea materialelor sintetizate si caracterizate ca materiale utilizabile in protectia mediului, au fost optimizati parametrii de sinteza, au fost indetificate modalitatile de introducere a fazei magnetice in materialele apatitice si au fost dezvoltate tehnologiile de laborator pentru obtinerea materialelor cu proprietati controlate.

FAZA 2 - Studii experimentale privind conversia hidrotermala a biomasei si caracterizarea analitica a produsilor de reactie din toate fazele materiale (solida, lichida si gazoasa).

In etapa a doua a fost preparata o serie de catalizatori pe baza de Cu-Pd-Ce/γAl2O3 prin impregnarea succesivă a suportului de γAl2O3 cu soluții apoase ale precursorilor, mai întâi Pd apoi Cu, prin aplicarea metodei de umplere a porilor. Caracterizarea catalizatorilor a fost efectuată prin determinarea proprietăților texturale (suprafața specifica, volumul porilor, diametrul mediu al porilor, distribuția dimensiunii porilor).

FAZA 3 - Proiectarea, obtinerea si caracterizarea de materiale nanocompozite pe baza de dioxid de titan sensibilizat spectral avand rol de catalizator in procese fotochimice

In cea de a treia etapa au fost realizate mai multe compozite TiO2-GO in care a fost variata cantitatea de GO ca dopant. S-a obtinut o Compoziţie apoasa continand TiO2 fotocatalitic dopat cu GO, in care fotocatalizatorul este dispersat si stabilizat cu ajutorul tampoanelor de pH la o anumita tarie ionica a solutiei apoase. A fost determinat intervalul optim de pH in care P25 se mentine in stare dispersa un timp suficient de mare si tipul de anion care contribuie la stabilizarea maxima a dispersiei la concentratii mari de dioxid de titan. A fost determinata variatia proprietatilor texturale ale compozitelor in functie de continutul de GO stabilindu-se o concentratie optima a acestuia. Corelatia dopant – energie banda interzisa conduce la confirmarea concentratiei optime de dopant. Hidrofobicitatea sistemului creste cu 1 grad (unghi de contact al apei cu suprafata) la dublarea cantitatii de GO in compozit. In functie de mecanismul de reactie asociat tipului structural de contaminant (MO sau MG) reactia avanseaza diferit in aceleasi conditii de expunere si concentratie de fotocatalizator. Mineralizarea completa a contaminantului trebuie urmarita prin continutul total de carbon organic, in caz contrar avand loc numai o distrugere a sistemului cromofor cu formarea unor specii organice incolore.

FAZA 4 - Prepararea si caracterizarea unor noi tipuri de absorberi si catalizatori nanostructurati pe baza de oxizi metalici/ferite nanostructurate cu potentiale aplicatii in detoxifierea/epurarea apelor impurificate cu coloranti si auxiliari de vopsire si, prin intermediul structurilor obtinute, abordarea unor studii preliminare de distrugere a unor coloranti si auxiliari de finisare textila

In ultima etapa studiile experimentale abordate au permis obtinerea si caracterizarea de noi tipuri de absorberi si catalizatori nanostructurati pe baza de nanoparticule ale metalelor nobile, oxizi metalici/ferite nanostructurate cu potentiale aplicatii in depoluarea apelor impurificate, provenite din procesele de aplicare a colorantilor pe suporturi textile. Expunerea colorantilor la lumina solară directă în prezenta catalizatorilor a determinat o decolorare semnificativa a solutiei de colorant într-un timp rezonabil, ceea ce demonstrează că aceste noi materiale sunt catalizatori eficienti pentru distrugerea prin iradiere cu lumina solara a colorantilor preluati in studiu. Experimentele preliminare efectuate pe solutii model obtinute in laborator, in care s-au utilizat nanostructurile realizate, de tip nanoparticule/nanocompozite si s-au aplicat tehnici care implica absorbtia sau cataliza, vor permite orientarea cercetarilor viitoare spre elaborarea modelului experimental de laborator.

ANUL 2020

FAZA 5 - Dezvoltarea unei tehnologii pentru sinteza hidrotermală a unor arhitecturi carbonice nanostructurate (ACN) pentru adsorbția compușilor organici *(prin carbonizare în prezența unor (bio)catalizatori - cărbune activ, din nanoceluloză bacteriană, enzime; prin polimerizarea unor monomeri în structura poroasă a arhitecturilor HTC)*

Activităţile de cercetare industrială prevăzute în cadrul fazei PN.19.23.03.01.05 se preconizează că vor genera o serie de rezultate științifice brevetabile și publicabile privind conversia hidrotermală catalitică și necatalitică a

biomasei lignocelulozice din coceni de porumb și paie de grau, cu obținere de biocărbune / cărbune hidrotermal și materiale adsorbant-catalitice nanostructurate, denumite arhitecturi carbonic-metalice nanostructurate (ACN).

Procedeul de obținere a biomaterialelor carbonice multifuncționale adsorbant-catalitice pe bază de cărbune hidrotermal / biocărbune, biopolimeri și catalizatori metalici, biomateriale destinate depoluării apelor de suprafață sau reziduale prin adsorbția și / sau conversia catalitică a poluanților în compuși nepoluanți a prezentat un caracter inovativ ridicat, motiv pentru care s-a realizat o cerere de brevet de invenție pe acest subiect. Biomaterialele carbonice adsorbant-catalitice au fost obținute prin metode ecologice, utilizând biomasă reziduală mărunțită de tipul paielor de grâu sau cocenilor de porumb și apă supraîncălzită subcritică, biopolimeri de tipul alginat, amidon, nanoceluloză bacteriană, chitosan, și catalizatori metalici multivalenți de tipul Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Ti, Ce, Au, Pd.

Procedeul de obținere a biomaterialelor multifuncționale adsorbant-catalitice presupune 4 etape principale:

1. Obținerea cărbunelui hidrotermal (biocărbune, prescurtat HTC) din biomasă reziduală mărunțită până la dimensiuni < 2 mm, utilizând doar apă distilată supraîncălzită, în condiții subcritice și presiune auto-generată termic, realizate într-un reactor ermetic sau autoclavă ermetică rezistentă la temperaturi de până la 300°C și presiuni de până la 150 atm;

2. Obținerea unor biocompozite de biopolimeri cu HTC prin dispersarea omogenă a nano/microparticulelor de cărbune HTC în soluții de 1-10 g/L biopolimeri de tipul alginat, amidon, chitosan, nanoceluloză bacteriană, colagen;

3. Obținerea unor nanobiocompozite metalice prin adăugarea de nanoparticule metalice, soluții coloidale, sau soluții ionice de concentrații 0.1-1% ale metalelor de interes, de tipul Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Ti, Ce, Au, Pd sau alte metale cu activități catalitice în reacțiile de descompunere a diverșilor compuși organici, coloranți sau poluanți ai apelor de suprafață sau reziduale;

4. Obținerea hidrotermală în reactoare sau autoclave ermetice, la temperaturi de până la 300°C, a unor arhitecturi carbonice nanostructurate multifuncționale, poroase, stabile termic, mecanic și chimic, având proprietăți adsorbant-catalitice asupra poluanților organici și chimici din apele de suprafață sau reziduale.

Biomaterialele adsorbant-catalitice pe bază de cărbune hidrotermal, biopolimeri și catalizatori metalici s-au dovedit eficiente în adsorbția și / sau descompunerea compușilor organici și coloranților din ape contaminate, proprietăți puse în evidență prin diferite metode analitice de tipul spectroscopiei FTIR, difracție de raze X (XRD), fluorescență de raze X (XRF), analize termice (TGA), analize de porozitate (BET), analize spectroscopice (UV-Vis), analize de microscopie electronică (SEM, TEM) și analize cromatografice (HPLC).

Rezultatele cercetărilor ştiinţifice din cadrul Fazei 5 se preconizează că vor fi cuantificate sub forma următroilor indicatori:

- cerere de brevet de invenție privind bio/materialele carbonice adsorbant / catalitice pentru depoluarea apelor,
- tehnologie privind conversia hidrotermală a biomasei în biocărbune și/sau bio/materiale carbonice adsorbant - catalitice pentru depoluarea apelor,
- un articol ISI privind conversia hidrotermală a biomasei în biocărbune și/sau bio/materiale carbonice adsorbant / catalitice pentru depoluarea apelor,
- formulare/Compoziţie privind obținerea de biomateriale carbonice-biopolimerice cu proprietăți adsorbante de coloranți, poluanți, metale grele din ape sintetice, de suprafață, sau reziduale.

Stadiul realizării obiectivului fazei 5 a proiectului PN.19.23.03.01., este reprezentat prin următorii indicatori:

- o cerere de brevet de invenție finalizată, în curs de depunere la OSIM (din 6 / proiect NanoEnv)
- 1 articol ISI trimis spre publicare până la 31.12.2020, după depunerea brevetului la OSIM (din 4 articole - comunicări ISI / proiect NanoEnv):
- 5 tehnologii (din 4 / proiect NanoEnv)
- 2 formulări/compoziții (din 4 / proiect NanoEnv)

FAZA 6 - Realizarea de experimente la scara laborator pentru distrugerea fotocatalitica a unor contaminanti din ape rezultate din procese de vopsirea cu coloranti reactivi a unor materiale textile,evaluarea performantelor materialelor fotocatalitice si selectarea sistemelor fotocatalitice in functie de aplicatie/ performante.

Stadiul realizarii obiectivului fazei 6 a proiectului PN.19.23.03.01, este reprezentat prin urmatorii indicatori:

- 1 cerere de brevet de inventie la OSIM

A2020571 – „Materiale peliculogene hidrosolubile cu efect fotocatalitic la iradiere cu lumina naturala sau artificiala și procedeu de obtinere a acestora” - Raditoiu Valentin, Raditoiu Alina, Raduly Monica Florentina, Wagner Luminita Eugenia, Ispas Georgiana Cornelia, Purcar Violeta, Manea Raluca

- 1 articol ISI publicat

Iron Oxide/Phosphatic Materials Composites with Potential Applications in Environmental Protection - Georgiana Cornelia Ispas, Raluca Manea, Roxana Ioana Brazdis, Anda Maria Baroi, Toma Fistos, Radu Claudiu Fierascu, Monica Florentina Raduly – Materials 2020, 13(21), 5034 https://doi.org/10.3390/ma13215034

- 1 formulare/Compoziţie

Nanocompozit fotocatalitic TiO_2-GO depus pe suport mezoporos/ Material peliculogen fotocatalitic hidrosolubil continand nanocompozitul TiO_2-GO

- 2 Comunicări ştiinţifice

1) Adsorbent with magnetic properties based on apatitic material for treatment of impurified waters with organic and inorganic compounds and method of obtaining it - Radu Claudiu FIERASCU, Irina FIERASCU, Valentin RADITOIU – Proceedings the 12-th Edition of EUROINVENT 2020, Iasi, Romania;

2) Influence of the sensitizer in TiO_2-GO composites on the kinetics of the catalytic photodecomposition of Methylene Blue - Georgiana Cornelia Ispas, Valentin Raditoiu, Alina Raditoiu, Monica Florentina Raduly, Violeta Purcar, Raluca Manea, Luminita Eugenia Wagner - International Chemical Engineering and Material Symposium, SICHEM 2020, Bucureşti, Romania

FAZA 7 - Prepararea si caracterizarea unor noi tipuri de membrane compozite pe baza de polisulfona, cu sau fara nanoparticule metalice pentru utilizarea potentiala in tehnologii „verzi". Studii experimentale de distrugere a unor coloranti si auxiliari de finisare textila pe structurile preparate, pentru optimizarea activităţii adsorbante

Rezultatele cercetarilor efectuate au fost valorificate in 2 articole ISI, 1 articol non-ISI indexate in baze de date recunoscute si 3 Comunicări la conferinte internationale.

A fost depusa la OSIM cererea de brevet A2020-00757/19.11.2020, cu titlul „Fotocatalizator cu activitate imbunatatita pentru degradarea colorantilor textili", avand ca autori pe R.M.Ion, L.Iancu, R.-M. Grigorescu, M.-E. David, N. Ion, A, Nuta, A. A. Sorescu si E. R. Andrei.

In cadrul Simpozionului International PRIOCHEM editia 2020, echipa de implementare a proiectului a organizat workshop-ul cu tema „Aplicatii ale nanomaterialelor in monitorizarea si protectia mediului" la care au participat 19 cercetatori interesati de probleme de protectia mediului.

Obiectivele etapei PN.19.23.03.01.07 au fost realizate integral, indicatorii de rezultat asumati fiind indepliniti. Se propune continuarea cercetarilor cu studii experimentale pentru inactivarea/distrugerea concertata prin procese fizice clasice/fotochimice implicand fotooxidarea sensibilizata a contaminantilor retinuti pe membranele realizate, evaluarea eficientei proceselor de distrugere si selectia variantelor optime de proces.

FAZA 8 - Aplicarea materialelor dezvoltate si dezvoltarea preliminara a tehnologiilor de depoluare ape incarcate cu poluanti organici/anorganici

In cadrul acestei etape au fost desfasurate experimente si cercetari axate pe sinteza, caracterizarea si demonstrarea eficientei materialelor dezvoltate, in ceea ce priveste depoluarea apelor incarcate cu poluanti organici/anorganici, prin dezvoltarea de ***Formulări/ Compoziţii*** compuse dintr-un *material apatitic si o faza magnetica, precum si a unei* ***tehnologii*** *de depoluare ape incarcate cu compusi organici si anorganici utilizand ca adsorbent materialele dezvoltate.*

In acest sens au fost conduse sintezele de obtinere a materialelor, utilizand retete dezvoltate si adaptate in laborator, pentru obtinerea de materiale cu structura si morfologie controlata. Pentru primul material dezvoltat (adsorbent apatititc imbogatit cu faza magnetica) a fost optimizata o reteta de lucru in doua etape, si anume, sinteza prin coprecipitare a magnetitei, urmata de sinteza fazei active in prezenta componentei magnetice. Al doilea material compozit dezvoltat il reprezeinta materialul compozit format dintr-o faza magnetica si o faza continand material apatitic in care Ca a fost partial dizlocuit cu Mn (MnHAP/M).

Pentru ambele materiale au fost efectuate caracterizari prin metode si tehnici analitice moderne: difractie de raze X, fluorescenta de raze X, analiza termica, spectrometrie FTIR, microscopie electronica pentru evaluarea structurii si morgologiei, precum si analiza proprietatilor magnetice (pentru primul material).

Demonstrarea eficientei materialelor dezvoltate pentru depoluarea apelor a fost realizata prin experimente in laborator, dupa cum urmeaza:

➔ Pentru material apatitic imbogatit cu faza magnetica – au fost efectuate studii de depoluare pe solutii sintetice incarcate cu *poluanti anorganici* (metale grele: Ni, Cr, Cu, Pb, Cd) si *poluanti organici* (fenol), astfel dezvoltandu-se si o tehnologie de depoluare utilizand acest material, experimental dovedindu-se ca adsorbtia este eficienta la 25°C, timp de 15 ore, sub agitare mecanica, la pH neutru, in sistem discontinuu.

➔ Pentru materialul compozit format dintr-o faza magnetica si o faza continand material apatitic in care Ca a fost partial dizlocuit cu Mn (MnHAP/M) - a fost evaluat în ceea ce privește capacitățile de adsorbție față de fenol și

două medicamente antiinflamatoare (paracetamol și ibuprofen). Capacitatea de adsorbție depinde în mare măsură de natura poluantă și s-a constatat că capacitatea maximă pentru adsorbantul compozit este de 6,80 mg / g pentru ibuprofen, 5,63 mg / g pentru paracetamol, respectiv 2,90 mg / g pentru fenol, sugerând potențiale aplicații ca adsorbant ieftin pentru îndepărtarea acestor poluanți.

Pentru aceste experimente s-a avut in vedere influența parametrilor operationali - pH, concentrația de poluanți, doza adsorbant, temperatura, etc. asupra capacitatii de indepartare a poluantilor organici; influența parametrilor operationali (pH, concentrația de poluanți, doza adsorbant, temperatura, etc. asupra capacitatii de indepartare a poluantilor anorganici; influenta parametrilor operationali de obtinere a materialelor asupra performantei tehnologiei.

ANUL 2021

FAZA 9 - Optimizarea unui sistem fotocatalitic cu eficienta ridicata in domeniul vizibil al spectrului solar pentru fotodegradarea unor efluenti aposi rezultati din procese de vopsire reactiva a materialelor textile

Proiectul **19.23.03.01.** a ajuns la indeplinirea a trei obiective specifice pe fiecare dintre cele patru directii de dezvoltare (ceea ce corespunde unui stadiu de realizare de 75%) si anume :

- O1.A1. Dezvoltarea de protocoale de sinteza si caracterizare a nanoarhitecturilor pe baza de materiale apatitice (dezvoltarea de protocoale de sinteza a materialelor apatitice cu proprietati controlate; dezvoltarea protocoalelor de caracterizare a materialelor; identificarea procedurilor de laborator pentru aplicarea materialelor sintetizate si caracterizate ca materiale utilizabile in protectia mediului; optimizarea parametrilor de sinteza; evaluarea modalitatilor de introducere a fazei magnetice in materialele apatitice; dezvoltarea tehnologiilor de laborator pentru obtinerea materialelor cu proprietati controlate);
- O1.A2. Aplicarea materialelor dezvoltate si dezvoltarea preliminara a tehnologiilor de depoluare ape incarcate cu poluanti organici/anorganici (realizarea preliminara a tehnologiei de indepartare poluanti organici; cercetari privind influența parametrilor operationali - pH, concentrația de poluanți, doza adsorbant, temperatura, etc. asupra capacitatii de indepartare a poluantilor organici; realizarea preliminara a tehnologiei de indepartare poluanti anorganici; cercetari privind influența parametrilor operationali (pH, concentrația de poluanți, doza adsorbant, temperatura, etc. asupra capacitatii de indepartare a poluantilor anorganici; influenta parametrilor operationali de obtinere a materialelor asupra performantei tehnologiei);
- O1.A3. Dezvoltarea de tehnologii de depoluare si de modele experimentale (optimizarea tehnologiei de depoluare propuse prin cuantificarea concentratiei de poluant din apa; optimizarea tehnologiei de depoluare propuse prin cuantificarea concentratiei de poluant adsorbit; studiul cineticii de adsorbție pentru diverse poluanți din solutii sintetice și matrici complexe; optimizarea tehnologiei de obtinere materiale in functie de rezultatele obtinute);
- O2.A1. Proiectarea, obtinerea si caracterizarea de materiale nanocompozite pe baza de dioxid de titan sensibilizat spectral avand rol de catalizator in procese fotochimice.
- O2.A2. Conducerea de experimente la scara laborator pentru distrugerea fotocatalitica a unor specii chimice de contaminanti model in conditii de iluminare artificiala (care simuleaza lumina solara) si evaluarea performantelor materialelor fotocatalitice (eficienta, durabilitate, reciclabilitate, etc.).
- O2.A3. Selectarea sistemelor fotocatalitice in functie de aplicatie/performante si optimizarea unui sistem fotocatalitic cu eficienta ridicata in domeniul vizibil al spectrului solar pentru aplicatii de depoluare a apei.
- O3.A1. Preparare si caracterizarea de noi tipuri de absorberi si catalizatori nanostructurati pe baza de nanoparticule de oxizi metalici/ferite nanostructurate. Studii preliminare de distrugere a unor coloranti si auxiliari de finisare textila pe structurile preparate.
- O3.A2. Prepararea si caracterizarea unor noi tipuri de membrane compozite pe baza de polisulfona, cu sau fara nanoparticule metalice pentru utilizarea potentiala in tehnologii „verzi”. Studii experimentale de distrugere a unor coloranti si auxiliari de finisare textila pe structurile preparate, pentru optimizarea activităţii adsorbante.
- O3.A3. Inactivarea/distrugerea concertata prin procese fizice clasice/fotochimice implicand fotooxidarea sensibilizata a contaminantilor retinuti pe membranele realizate. Evaluarea eficientei proceselor de distrugere si selectia variantelor optime de proces.
- O4.A1. Studii experimentale privind conversia hidrotermala a biomasei si caracterizarea analitica a produsilor de reactie din toate fazele materiale (solida, lichida si gazoasa).
- O4.A2. Dezvoltarea unei tehnologii pentru sinteza hidrotermala a unor arhitecturi carbonice nanostructurate (ACN) pentru adsorbtia compusilor organici (prin carbonizare in prezenta unor (bio)catalizatori -

carbune activ din nanoceluloza bacteriana, enzime; prin polimerizarea unor monomeri in structura poroasa a arhitecturilor HTC).

O4.A3. Dezvoltarea unei tehnologii pentru retinerea poluantilor organici din efluentii industriali utilizand cartuse cu umpluturi ACN si alte tipuri de materiale sintetizate in cadrul proiectului;

FAZA 10 - Inactivarea/distrugerea concentrata prin procese fizice clasice/fotochimice implicand fotooxidarea sensibilizata a contaminantilor retinuti pe membranele realizate. Evaluarea eficientei proceselor de distrugere si selectia variantelor optime de proces

Obiectivele fazei au constat in experimente de laborator pentru elaborarea metodei de obtinere in laborator pentru magnetita (catalizator cu rezultate optime in degradarea contaminantilor de tipul colorantilor azoici); inactivare / distrugere concertata a contaminantilor de tipul colorantilor azoici utilizati in industria textila utilizand magnetita nanostructurata si rasini schimbatoare de ioni; evaluarea eficientei procedeelor aplicate dupa selectia variantelor optime de proces; valorificarea datelor experimentale prin inregistrarea la OSIM a unei cereri de brevet si sustinerea a doua Comunicări la conferinte internationale/nationale.

Obiectivele faze de executie au fost indeplinite integral, colectivul implicat in realizarea tematicii facand recomandarea de continuare a cercetarilor pentru elaborarea modelului experimental si evaluarea impactului de mediu generat de epurarea apelor reziduale continand coloranti si auxiliari de finisare rezultate din procesul de aplicare pe suport textil din fibre naturale si sintetice.

FAZA 11 - Dezvoltarea de tehnologii de depoluare si de modele experimentale privind utilizarea materialelor apatitice sintetizate

In cadrul acestei etape au fost desfășurate activități de dezvoltare de tehnologii de depoluare si de modele experimentale privind utilizarea materialelor apatitice sintetizate (material apatitic îmbunătățit cu faza magnetica).

Model experimental 1 – adsorbție de poluanți organici in pat fix - Pentru realizarea experimentului au fost utilizate ca materiale adsorbante, materialele sintetizate si caracterizate in faza anterioară a proiectului, respectiv, materialul apatitic substituit cu Mn (HAP) si apatita substituita cu mangan îmbunătățita cu faza magnetica (HAP-M). Pentru dezvoltarea modelului experimental, au fost utilizate 2 coloane de dimensiuni cunoscute (diametru – 5 cm, înălțime coloana – 10 cm) umplute cu material apatitic (conform figura 1), prin care s-a trecut un debit constant de apa încărcata cu concentrație cunoscuta de poluanți organici, fenol, paracetamol si ibuprofen (1, 5, 20, 40, 50, 60, 80, 100 mg / L). Timpul de trecere prin coloana - 1 ora, temperatura de lucru – temperatura camerei (25°C). Experimentele desfășurate pentru demonstrarea eficientei de depoluare a modelului propus au vizat modificările următorilor parametri:

- Modificarea concentrației de poluant
- Timp de curgere prin coloanele utilizate
- Temperatura de lucru
- trecerea soluțiilor apoase prin coloane singulare

Capacitatea de adsorbție a materialului compozit a fost testată pentru poluanții nocivi ai mediului, cum ar fi ibuprofenul, paracetamolul și fenolul, prin comparație cu materialul apatitic substituit cu Mn. Capacitatea de adsorbție depinde în mare măsură de natura poluantă și s-a constatat că capacitatea maximă pentru adsorbantul compozit este de 31,8 mg / g pentru ibuprofen, 35,9 mg / g pentru paracetamol, respectiv 29,6 mg / g pentru fenol, sugerând potențiale aplicații ca adsorbant ieftin pentru îndepărtarea acestor poluanți. Ulterior procesului de depoluare au fost efectuate teste de caracterizare analitica a materialului adsorbant.

Model experimental 2 – adsorbție de poluanți anorganici in pat fix - Pentru realizarea experimentului au fost utilizate ca materiale adsorbante, materialele sintetizate si caracterizate in faza anterioară a proiectului, respectiv, materialul apatitic substituit cu Mn (HAP) si apatita îmbunătățita cu faza magnetica (HAP-M).

Pentru dezvoltarea modelului experimental, au fost utilizate 2 coloane de dimensiuni cunoscute (diametru – 5 cm, înălțime coloana – 10 cm) umplute cu material apatitic, prin care s-a trecut un debit constant de apa încărcata cu concentrație cunoscuta de poluanți anorganici, soluție sintetica, încărcata cu metale grele (1000ppm/per element Ni, Cr, Cu, Pb, Cd). Au fost realizate experimente pentru a se observa influenta trecerii debitului de apa prin cele doua coloane cu umpluturi diferite, rezultatele fiind redate in tabelul 2. A fost studiata influenta timpului de trecere prin coloana – 30 min, 1 ora, temperatura de lucru – temperatura ambientala (25°C).

Au fost desfășurate diverse seturi de experimente pentru demonstrarea eficientei de depoluare a modelului propus ce au vizat modificările următorilor parametri:

- Modificarea concentrației de poluant
- Timp de curgere prin coloanele utilizate
- Temperatura de lucru

- pH-ul soluției (acid, neutru si bazic)
- trecerea soluțiilor apoase prin coloane singulare

Experimental s-a dovedit ca adsorbția este eficienta la 25°C, timp de 1 oră, la pH neutru, in sistem de pat fix. Pentru unele elemente se păstrează o repetabilitate acceptabila, ducând la concluzia ca adorbentul propus poate fi folosit in procesul de depoluare al soluțiilor apoase încărcate cu metale grele. De asemenea, a fost dovedita o buna capacitate de regenerare a adsorbantului in vederea depoluării apelor încărcate cu metale grele. Astfel, capacitatea de absorbție a scăzut după primul ciclu de regenerare cu valori cuprinse între aprox. 1.2% (Cu) și 1.87% (Ni), iar după al doilea ciclu de regenerare cu valori cuprinse între aprox. 2.17% (Pb) și 3.85% (Ni).

FAZA 12 - Dezvoltarea unei tehnologii pentru retinerea poluantilor organici din efluentii industriali utilizand cartuse cu umpluturi ACN si alte tipuri de materiale sintetizate in cadrul proiectului

Rezultatele activităţilor de cercetare prevăzute în cadrul fazei PN.19.23.03.01.(12) privind dezvoltarea unei tehnologii pentru reținerea poluanților organici din efluenții industriali utilizând cartușe cu umpluturi ACN și alte tipuri de materiale sintetizate în cadrul proiectului s-au concretizat în:

- 2 articole ISI trimise spre publicare până la 31.12.2021, respectiv:

1. Nanostructured adsorbents based on hydrothermal carbon and bacterial nanocellulose with adsorbent-photocatalytic properties, Ștefan-Ovidiu Dima*, Maria-Magdalena Titirici, Radu-Claudiu Fierăscu, Georgiana Ispas, Cristian-Andi Nicolae, Bogdan Trică, Valentin Rădițoiu and Florin Oancea, Naomaterial-MDPI, FI 5.076.

2. Hydrothermal carbon from biomass as multifunctional nano-biomaterial, Stefan-Ovidiu Dima*, Radu-Claudiu Fierăscu, Georgiana Ispas, Cristian-Andi Nicolae, Bogdan Trică, Valentin Rădițoiu, Materials-MDPI, FI 3.623.

- 1 tehnologie (total 3 din 4 / proiect NanoEnv):

Cartușe cu umpluturi carbonice poroase nanostructurate pe bază de cărbune hidrotermal pentru adsorbția de coloranți din ape reziduale

- 2 comunicări la conferințe internaționale (total 6 din 7 / obiectiv, respectiv din 28 / proiect NanoEnv):

1. Carbon nanomaterials from biomass wastes, Ștefan-Ovidiu DIMA*,Georgiana ISPAS, Valentin RĂDIȚOIU, Radu-Claudiu FIERĂSCU, Cristian-Andi NICOLAE, Bogdan TRICĂ, Florin OANCEA, The International Symposium "PRIOrities of CHEMistry for a sustainable development" PRIOCHEM XVIIth Edition, ICECHIM - Bucharest – ROMANIA October 27 - 29, 2021.

2. Nanostructured carbon adsorbents for water depollution, Ștefan-Ovidiu DIMA*,Radu-Claudiu FIERĂSCU, Monica RADULY, Valentin RĂDIȚOIU, Rusăndica STOICA, Luiza CAPRĂ, Bogdan TRICĂ, The International Symposium "PRIOrities of CHEMistry for a sustainable development" PRIOCHEM XVIIth Edition, ICECHIM - Bucharest – ROMANIA October 27 - 29, 2021.

Stadiul realizării <u>obiectivului fazei 12 a</u> proiectului PN.19.23.03.01., este reprezentat prin următorii indicatori:

- 2 articole trimise spre publicare până la date de 31.12.2021, în Nanomaterials și Materials-MDPI
- 1 tehnologie nouă (total 2 / obiectiv din 4 / proiect NanoEnv)
- 2 comunicări la conferințe internaționale (total 6 din 7 / obiectiv, respectiv din 28 / proiect NanoEnv).

În concluzie, pe baza acestui bilanț se poate considera că proiectul PN.19.23.03.01. NanoEnv este intr-un stadiu avansat de realizare, cu rezultate ştiinţifice peste cele preconizate și perspective bune de evoluție a cercetărilor propuse.

In acest punct al evoluției proiectului NanoEnv, ținând cont și de etapele următoare de cercetare, se preconizează *perspective de realizare a unui al doilea brevet* pe materiale carbonice depoluante adsorbant-fotocatalitice regenerabile termo/fotochimic pe bază de cărbune hidrotermal, biopolimeri și metale tranziționale sau nobile, perspective pentru 1-2 articole ISI, ajungând la ținta obiectivului proiectului de 4 articole ISI, respectiv o tehnologie, o formulare/Compoziţie și o comunicare ştiinţifică, până la ținta de 7 comunicări / obiectiv.

<u>ANUL 2022</u>

FAZA 13 - ***Elaborarea modelului experimental şi evaluarea impactului de mediu generat de epurarea apelor reziduale conţinând coloranţi şi auxiliari de finisare rezultate din procesul de aplicare pe suport textil din fibre naturale şi sintetice***

Studiile experimentale realizate în etapele anterioare ale proiectului au permis elaborarea modelului experimental / tehnologiei de laborator pentru depoluarea apelor impurificate, provenite din procesele de aplicare a coloranților pe suporturi textile. Totodată, experimentele efectuate pe soluții model obținute în laborator, prin utilizarea sistemelor fotocatalitice pe bază de nanoparticule magnetice, a general rezultate care au fost diseminate.

Pe baza observațiilor legate de activitatea fotocatalitică a sistemului CoFe2O4/Ag2O, îmbunătățită prin adăugarea unui agent oxidant (persulfat de amoniu-PSA) sau a unui agent reducător (hidrosulfit de sodiu-HNA) și de capacitatea

de reținere a coloranților din ape reziduale de către membranele de polisulfonă, au fost realizate în totalitate obiectivele etapei:

a) Elaborarea modelului experimental de decontaminare a apelor reziduale conținând coloranți și auxiliari de finisare rezultate din procesul de aplicare pe suport textil din fibre naturale și sintetice prin utilizarea de ferite, ca înlocuitori ai TiO2, dar și a Ag2O ca intensificator al activității catalitice a feritelor.

b) Evaluarea impactului de mediu generat de epurarea acestor ape uzate.

Randamentul de degradare a colorantului Direct Orange 26 în reactoare fotocatalitice cu geometrie uzuală a fost de 90-95 % prin utilizarea unui oxidant și de 96-99,99 % atunci când HNA este folosit.

Astfel, eficiența ridicată a materialelor propuse, cât și eficacitatea ridicată dovedită în procesul de distrugere a coloranților textili din clasa Direct Orange 26, întâlnit ca și poluant deversat în apele curgătoare, se poate aprecia că materialele studiate, precum și modelul experimental și tehnologia propuse pot fi extinse și la alți coloranți textili ce poluează apele curgătoare, în contextul preocupărilor naționale din domeniul depoluării mediului acvatic.

FAZA 14 - *Demonstrarea funcţionalităţii soluţiilor propuse (privind utilizarea materialelor apatitice în procedee de depoluare) prin evaluarea performanţei tehnologice la scală de laborator*

In cadrul acestei etape au fost desfășurate activități de demonstrare a functionalitatii solutiilor propuse prin evaluarea performantei tehnologice la scala de laborator prin:

- demonstrarea fezabilitații tehnologiei de tratare a apei utilizand materiale optimizate;
- evaluarea rezultatelor obtinute si implementarea unor corectii sau imbunatatiri ale produselor si tehnologiei;
- evaluarea posibilitatilor de regenerare a materialelor utilizate prin evaluarea procedurilor de utilizare a poluantului din materialul adsorbent si a poluantului extras din apa contaminata;
- cercetari preliminare de transpunere a functionalitatii sistemului propus de la scala laborator la scala pilot.

Au fost reluate experimentele de depoluare a apelor incarcate cu poluanti organici si anorganici pentru materialul apatitic substituit cu Mn (HAP) si apatita substituita cu mangan îmbunătățita cu faza magnetica (HAP-M) in care au fost optimizate conditiile de sinteza pentru eficientizarea procesului de adsorbtie, astfel: se mareste timpul de reactie al primei etape la 4 ore si pentru cea de a doua reactie la 6 ore.

Model experimental 1 – adsorbție de poluanți organici in pat fix - reluare experimente pentru materiale optimizate. *Corectiile* aduse procesului tehnologic constau in marirea timpului de trecere prin coloana la 2 ore.

Experimentele desfășurate pentru demonstrarea eficientei de depoluare a modelului propus au vizat modificările următorilor parametri: Modificarea concentrației de poluant; Timp de curgere prin coloanele utilizate; Temperatura de lucru; trecerea soluțiilor apoase prin coloane singulare.

Model experimental 2 – adsorbție de poluanți anorganici in pat fix

Corectiile aduse procesului tehnologic constau in marirea timpului de trecere prin coloana la 2 ore.

A fost studiata si regenerarea adsorbentilor, folosind soluție $Ca(NO_3)_2$×$MnCl_2$ (raport molar Ca:Mn=1:1), concentrație 0.5 M, pH=3. Dupa 5 cicluri de regenerare au fost efectuate studii de caracterizare a adsorbentilor.

FAZA 15 - Dezvoltarea unei tehnologii pentru conversia hidrotermală (catalitică şi necatalitică) în molecule-platformă a poluanţilor organici absorbiţi în materialele ACN.

Activităţile de cercetare industrială prevăzute în cadrul fazei PN.19.23.03.01.15 se preconizează că vor genera o serie de rezultate științifice brevetabile și publicabile privind adsorbția și conversia hidrotermală a poluanților organici din ape de tipul uleiului uzat utilizând cartușe cu umpluturi din nanomateriale hibride carbonice-anorganice-metalice obținute etapizat prin conversia hidrotermală a biomasei lignocelulozice, nanostructurare cu biopolimeri de tipul nanocelulozei bacteriene, aditivare cu biocatalizatori de tipul $CaCO_3$ din coji de ou, respectiv nanoparticule de Au și agent reducător $NaBH_4$.

Rezultatele cercetărilor științifice din cadrul Fazei 15 se preconizează că vor fi cuantificate sub forma următorilor indicatori, de altfel atinși, depășiți sau în curs de realizare, după cum se va constata:

-o tehnologie (3 tehnologii) privind adsorbția și conversia hidrotermală catalitică și necatalitică a poluanților organici (ulei uzat) utilizând nanomateriale carbonice adsorbant - catalitice pentru depoluarea apelor,

- un articol ISI privind obținerea, caracterizarea și testarea eficienței adsorbant-catalitice a nanocompozitelor hibride carbonice-anorganice-metalice obținute prin conversia hidrotermală a biomasei reziduale,

- o comunicare ştiinţifică privind obținerea și eficiența unor bionanocatalizatoriadsorbanți hibrizicarbonic-anorganic-metalicidin biomasă reziduală pentru adsorbția și descompunerea poluanților organici de tipul uleiului uzat.

Estimările inițiale ale indicatorilor tehnologici au fost depășite, în această etapă din cadrul proiectului realizându-se **2 Compoziţii hibride carbonic-anorganice** și modele experimentale pentru **3 tehnologii de adsorbție-conversie a poluanților organici**, respectiv ***o tehnologie necatalitică*** de adsorbție-conversie a uleiului uzat utilizând arhitecturi carbonice nanostructurate ACN, ***o tehnologie biocatalitică*** pe bază de ACN și $CaCO_3$ sub formă de coji de ou mărunțite fin și hidrocarbonizate, și o ***a treia tehnologie catalitică hibridă*** derivată din tehnologia 2, având în plus nanoparticule de Au stabilizate în citrat cu rol de nanocentri inițiatori catalitici și $NaBH_4$ ca agent reducător pentru grupări carbonil și esterice din ulei uzat.

În al doilea rând, aplicarea rezultatelor cercetărilor în domeniul conversiei biomasei va avea ca efect creşterea impactului Programului Nucleu ChemErgent asupra domeniului strategic european de Bioeconomie ca urmare a realizării unei corespondenţe ramnificate a obiectivelor Programului Nucleu al INCDCP-ICECHIM cu toate Documentele strategice naţionale şi europene. Aplicarea rezultatelor prezentului proiect are ca efect alinierea României la iniţiativele Europene „Uniunea Inovativă" ('Innovation Union') şi „Europa Resurselor Eficiente" ('Resource-efficient Europe').

FAZA 16 - Dezvoltarea unei tehnologii de laborator uşor scalabile la nivel pilot pentru tratarea apei contaminate cu diferite specii chimice rezultate din diferite procese de finisare a materialelor textile şi a producerii materialelor peliculogene – PĂRŢILE I şi II

PARTEA I

In aceasta prima parte a fazei de executie, au fost obtinute nanocompozite fotocatalitice din dioxid de titan si oxid de grafena (GO), in conditii reproductibile de laborator, acestea fiind caracterizate morfo-structural si dupa incorporarea in materiale peliculogene. Compoziţiile au fost obtinute prin dispersarea cu ultrasunete a etalonului in materie de fotocataliza (P25 – Evonik) si GO în solutii apoase in prezenta tamponului de pH fosfat (7,4) pentru stabilizarea dispersiei, la temperatura de 600C si folosind un agent tensioactiv neionic. Acoperirile au fost obtinute în urma aditivarii dispersiei cu componentele unei Formulări descrise în detaliu într-o lucrare publicata de noi anterior (V. Raditoiu et. al. Photocatalytic Behavior of Water-Based Styrene-Acrylic Coatings Containing TiO2 Sensitized with Metal-Phthalocyanine Tetracarboxylic Acids, Coatings, 2017, 7, 229-224).

Obiectivul final al activităţilor desfasurate in cadrul directiei de dezvoltare a proiectului component Nanoenv il constituie obtinerea de sisteme fotocatalitice usor scalabile la nivel pilot, optimizate pentru operare pe o regiune extinsa a spectrului luminii solare, utilizand surse de lumina in sistem mixt (artificial/natural) in scopul accelerarii descompunerii fotochimice a unor specii chimice existente in fluxurile de apa provenita din activităţi industriale.

Pentru aceasta a fost realizata o tehnologie de obtinere a unui fotocatalizator pe baza de dioxid de titan prin crearea unui compozit cu oxid de grafena in mediu apos-alcoolic prin ultrasonare, in conditii controlate de temperatura si pH si la un anumit raport masic intre componenti astfel incat la final sa rezulte un material fotocatalitic optimizat din punct de vedere Compoziţional, cu un continut de maxim 1% oxid de grafena prezinta o activitate fotocatalitica cu 20% mai mare decat etalonul P25 de dioxid de titan masurata in procese de descompunere a Albastrului Metilen.

Pentru depunere pe suprafete rigide se disperseaza in alcool izopropilic in prezenta fosfatilor de sodiu si potasiu pentru mentinerea unui pH apropiat de neutru si se pulverizeaza pe suportul tratat anterior cu organosilani.

Materialele acoperite se trateaza termic la o temperatura situata in jurul punctului de fierbere al solventului.

Materialele fotocatalitice depuse pe placate de sticla au fost folosite la descompunerea fotocatalitica a unor solutii reziduale continand coloranti reactivi de la vopsirea bumbacului .

PARTEA A II-A

In continuarea fazei de executie, pe baza tehnologiei de laborator, a fost conceputa o instalatie de tratare a apelor reziduale provenite de la obtinute nanocompozite fotocatalitice din dioxid de titan si oxid de grafena (GO), in conditii reproductibile de laborator, acestea fiind caracterizate morfo-structural si dupa incorporarea in materiale peliculogene.

In ceea ce priveste studiul efectului fotodegradarii unor coloranti reactivi folositi in mod curent in practica vopsirii fibrelor textile. Ca o observatie generala, cazurile de coloranti studiate in mod obisnuit in literatura ştiinţifica nu au o legatura cu practica curenta industriala. De aceea, ne-am propus sa abordam studiul descompunerii fotocatalitice a unor coloranti din gama colorantilor reactivi bifunctionali utilizati in practica curenta atat la vopsirea (in special a fibrelor celulozice) prin epuizare, impregnare-termofixare si prin imprimare. Gradul de fixare reactiva pe fibra este de circa 97%, in apele reziduale regasindu-se foarte putin colorant hidrolizat chiar in cazul vopsirilor prin epuizare.

Obiectivul stabilit prin planificare este indeplinit in totalitate in aceasta etapa fiind realizata tehnologia de laborator pentru obtinerea fotocatalizatorului, materialului filmogen pentru depunerea acestuia pe suporturi

rigide/flexibile si validarea prin experimente de descopunere a unor efluenti aposi cu coloranti reactivi (rosu, galben, albastru) proveniti de la vopsirea bumbacului, la iluminare cu proiectoare LED.

Activităţile PN 19.23.03.01 au fost finanţate în totalitate, astfel că au fost finalizate toate cele 16 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.03.02. Senzori şi biosenzori inovativi pentru determinarea unor compuşi toxici de tipul aminelor biogene şi disruptorilor endocrini din alimente şi mediu

ANUL 2019

- ***FAZA 1 - Evaluarea tipurilor de nanomateriale apte pentru modificarea chimica a electrozilor serigrafiati***
- ***FAZA 2 - Realizarea senzorilor modificati chimic cu matricea nanocompozita si elaborarea strategiei de imobilizare a bioreceptorilor***

Senzorii rezultați în urma funcționalizării cu nanomateriale compozite trebuie să prezinte caracteristici electrochimice optime pentru a putea realiza mai departe imobilizarea bioreceptorior si pentru a asigura detectia cat mai sensibila a analitilor de interes.

Modificarea electrozilor serigrafiați cu acest tip de material nanohibrid este simpla si ieftină, oferind o scădere a suprapotentialului necesar reducerii H2O2, eliminând efectele de depunere pe suprafata electrozilor, prezentând performanțe analitice foarte bune cu un cost scazut, o pregatire convenabila si o detectie sensibila, rapida si reproductibila a analitilor de interes. In general, strategiile care implica functionalizarea nanomaterialelor de carbon cu materiale functionale chimice, biochimice sau electrochimice, pot asigura o abordare simpla a realizarii unor dispozitive electrochimice nanostructurate cu proprietati promitatoare.

Electropolimerizarea este o metodă simplă și atractivă pentru imobilizarea controlată a enzimelor sau a diferiților bioreceptori pe suprafața electrozilor funcționalizați. Tipurile de legătură care se pot stabili între analitul de interes și matricea polimerică pot fi: interacții electrostatice, legături de hidrogen sau forțe Van der Walls. Polielectroliții sunt adecvați pentru dezvoltarea unor filme care în mediu apos ar putea avea atașate pe lanțul polimeric sarcini pozitive sau negative, ce pot fi utilizate în dezvoltare de senzori și biosenzori, exemple fiind clorura de poli(dialildimetilamoniu) (PDDA), clorhidratul de polialilamina (PAH) sau cei cu sarcină negativă polistiren sulfonat (PSS), acidul poli acrilic (PAA) Polielectroliții sunt polimeri obținuți din monomeri care au grefate pe catenă grupări polare. Lanțul polimeric conține grupări încărcate cu aceeași sarcină. Polielectroliții pot avea caracter puternic (disociază complet în soluție la valori rezonabile de pH) sau caracter slab (constanta de disociere cuprinsă între 2 și 10) depinzând de pKa grupărilor încărcate. Acești polimeri au fost utilizați pentru imobilizarea unor peroxidaze sau oxidaze în vederea detecției apei oxigenate, a glucozei, colesterolului, lactatului, glutamatului, etc. Totuși, când polimerii conductivi sunt utilizați pentru realizarea de senzori electrochimici, trebuie ținut cont de un aspect, și anume, corelarea mecanismului de transfer de electroni la suprafața electrodului și transportul sarcinii prin catena polimerului.

Electrozii serigrafiati funcționalizați cu nanomateriale compozite au fost studiați din punctul de vedere al comportamentului electrochimic față de reducerea apei oxigenate (H2O2), deoarece H2O2 reprezinta produsul generat atât în reacția de oxidare a diaminelor cât și a compusilor de tip endocrin disruptors (alchilfenoli etoxilați), reacții catalizate în primă fază de enzimele aminoxidază și peroxidază din hrean. H2O2 va fi detectată cu ajutorul biosenzorilor amperometrici ce urmează a fi dezvoltați.

Pentru a verifica eficacitatea procedurii de depunere a nanomaterialelor pe suprafata electrozilor de lucru serigrafiati s-au efectuat studii de voltametrie ciclica in tampon fosfat 0.05 M, avand un pH de 7.4. Masuratorile voltametrice s-au realizat prin baleerea potentialului intre -0.6 si +0.6 V fata de electrodul de referinta Ag/AgCl, cu o viteza de scanare de 0.1 V/sec. Intr-o prima etapa, voltamogramele au fost inregistrate pentru electrozii serigrafiati nemodificat (SPE) și modificați cu nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWNT/SPE), cu nanocompozit AuNPs-SWCNT și AuNPs-SWCNT-PAH in prezența a 2 mM H2O2. S-a constatat ca electrozii modificati cu nanocompozitul realizat prin electropolimerizarea pe suprafața senzorilor a AuNps, SWCNT și polielectrolitului PAH prezinta activitate electrochimica considerabil crescuta fara de reducerea H2O2 comparativ cu ceilalți senzori modificați doar cu nanotuburi de carbon sau nanotuburi de carbon si nanoparticule de aur, aceasta demonstrand faptul ca nanotuburile de carbon împreună cu nanoparticulele de aur joacă un rol important furnizand o retea electroconductiva si o suprafata activa mare, accelerand in acest fel transferul de electroni.

În acest scop au fost dezvoltate diverse strategii de imobilizare covalentă și non-covalentă a enzimei peroxidază din hrean. Prin metodele covalente pe nanostructura polimerului pot fi atașate grupări funcționale, sau alternativ pot fi utilizați monomeri funcționalizați adecvat, care după procesul de polimerizare pot conferi situsuri de legare specifică pentru diferiți bioreceptori (anticorpi, enzime, acizi nucleici, aptameri, etc). Pe de altă parte, metodele non-covalente sunt bazate pe înglobare fizică sau interacțiile electrostatice dintre matricea policationică (polimerul

oxidat) și biomolecule încărcate negativ (proteine), în condiții de pH mai mare decât punctul izoelectric. Un dezavantaj îl constituie controlul scăzut asupra orientării bioreceptorului, care poate fi mai greu accesibil pentru substratul de interes.

Realizarea activităților planificate, atingerea țintelor propuse și utilizarea corespunzătoare a resurselor prevăzute pentru realizarea etapelor 1 si 2 ale proiectului PN 19.23.03.02/2019 din cadrul proiectului, au permis îndeplinirea cu succes a obiectivelor propuse pentru aceste etape ale proiectului.

ANUL 2020

- ***FAZA 3 - Caracterizarea si optimizarea morfologica, structurala si electrochimica a senzorilor modificati chimic cu nanomateriale hibride***
- ***FAZA 4 - Dezvoltarea de dispozitive analitice miniaturizate bazate pe nanomaterial hibrid si bioreceptor pentru determinarea selectiva a unor amine biogene din produse alimentare***

Modificarea electrozilor serigrafiați cu nanomaterial nanohibrid obtinut prin amestecarea nanotuburilor de carbon cu un singur perete si nanoparticulele platina este simpla si ieftină, oferind o scădere a suprapotentialului necesar reducerii H2O2, eliminând efectele de depunere pe suprafata electrozilor, prezentând performanțe analitice foarte bune cu un cost scazut, o pregatire convenabila si o detectie sensibila, rapida si reproductibila a analitilor de interes. In general, strategiile care implica functionalizarea nanomaterialelor de carbon cu materiale functionale chimice, biochimice sau electrochimice, pot asigura o abordare simpla a realizarii unor dispozitive electrochimice nanostructurate cu proprietati promitatoare. Mai departe, acest nanomaterial hibrid a fost utilizat pentru dezvoltarea unor biosenzori sensibili si stabili care au permis detectia unor amine biogene, precum putresceina, cadaverina si histamina. Proprietatile electrocatalitice ale nanomaterialului hibrid au fost evidentiate prin studiile de voltametrie ciclica si spectroscopie electrochimica de impedanta, fiind mai departe utilizat in dezvoltarea biosenzorilor. Astfel, prin imobilizarea enzimelor diamin oxidaza si peroxidaza din hrean, impreuna cu nanomaterialul hibrid pe electrozi serigrafiati din pasta de carbune, a fost posibila detectia de putresceina, cadaverina si histamina.

Biosenzorii realizati au aratat o sensibilitate acceptabila a detectie, cu domenii de concentratii extinse pana la 7.6 mM. Desi, enzima diamin oxidaza prezinta o activitate destul de scazuta pentru a cataliza oxidarea aminelor de interes, s-a reusit coborarea limitelor de detectie pana la 75.3 µM, acest lucru datorandu-se activităţii electrocatalitice a nanomaterialului hibrid si enzimei HRP.

Totusi, pentru a asigura o detectie foarte sensibila a cestor amine biogene la concentratii foarte scazute regasite in alimente, vor fi necesare activităţi de optimizare si imbunatatire a detectiei, prin cresterea activităţii enzimatice, pentru a permite ridicarea sensibilitatii de detectie si coborarea limitei de detectie in vederea determinarii de amine biogene din probe reale de alimente.

Prin realizarea activităților planificate, atingerea țintelor propuse și utilizarea corespunzătoare a resurselor prevăzute pentru realizarea fazelor 3 si 4 din cadrul proiectului, au fost îndeplinite obiectivele propuse, permitand astfel pregatirea unui manuscris pentru publicare si pregatirea datelor pentru aplicarea unui brevet de inventie OSIM.

Un manuscris a fost trimis spre publicare in revista Processes – MDPI (FI 2,75), iar pentru cererea de brevet care este in curs de finalizare, trebuiesc realizate optimizari ale datelor pentru finalizarea acestora, in vederea unei aplicatii originale si serioase de brevet. Rezultatele au fost prezentate in cadrul simpozionului international Priochem, iar o alta lucrare a fost prezentata in cadrul unei confeinte internationale din cadrul USAMV-Bucureşti.

ANUL 2021

- ***FAZA 5 - Caracterizarea si optimizarea parametrilor analitici ai (bio)senzorilor realizati pentru detectia de amine biogene***

Modificarea electrozilor serigrafiați cu nanomaterial nanohibrid obtinut prin amestecarea nanotuburilor de carbon cu un singur perete si nanoparticulele platina a permis dezvoltarea unor biosenzori pentru detectia sensibila a aminelor biogene putreceina, cadaverina si histamina, printr-o metoda simpla, oferind o scădere a suprapotentialului necesar reducerii H_2O_2 si reducand semnificativ efectele de interferenta din partea altor compusi. Senzorii functionalizati cu nanomaterial hibrid au fost caracterizati morfostructural si electrochimic, demonstrand performante remarcabile pentru reducerea apei oxigenate.

De asemenea, a fost demonstrat faptul ca utilizarea filmului copolimeric electrodepus pe suprafata senzorilor functionalizati cu nanomaterial hibrid asigura o matrice stabila pentru imobilizarea enzimei DAO si HRP. Prin imobilizarea enzimelor diamin oxidaza si peroxidaza din hrean, impreuna cu nanomaterialul hibrid pe electrozi serigrafiati din pasta de carbune, a fost posibila detectia de putresceina, cadaverina si histamina, in domeniul liniar de concentratii extins pana la 6.74 mM pentru putresceina si respectiv 7.63 pentru histamina, in timp ce limitele de detectie au fost coborate pana la 75.3 µM pentru putresceina, 107.1 µM cadaverina si respectiv 87.2 µM histamina.

Prin realizarea activităţilor din cadrul acestei etape s-a asigurat indeplinirea obiectivului propus, prin caracterizarea si optimizarea nanomaterialelor compozite si a matricei de imobilizare a enzimei asigurandu-se obtinerea unor biosenzori stabili si sensibili.

Astfel, tintele propuse au fost atinse iar resursele prevazute pentru realizarea etapei 5 a acestui proiect au fost corespunzator utilizate.

In cadrul acestei etape s-a realizat formularea Compoziţiei de nanomaterial SWCNT/Nanoparticule metalice pentru asigurarea unei detectii cat mai sensibile si reproductibile a analitului de interes. S-a realizat publicarea unui articol in revista Processes – MDPI, si au fost prezentate rezultate sub forma a doua postere in cadrul conferintei internationale *Agriculture for life* in cadrul USAMV-Bucureşti.

Activităţile PN 19.23.03.02 au fost finanţate parţial, astfel au fost finalizate doar 5 din cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

PN 19.23.03.04. Dezvoltarea de noi sisteme hibride organic-anorganice pentru creşterea performanţelor celulelor fotovoltaice

ANUL 2019

- ***FAZA 1 - Identificarea parametrilor de sinteza preliminare pentru realizarea de materiale filmogene nanostructurate de tip oxidic cu proprietati antireflexie si de autocuratare***

In prima etapa, au fost stabilite protocoalele de sinteza a unor materiale filmogene hibride utilizand diferite materiale silanice, prin metoda sol-gel, in cataliza acida, utilizand diferiti precursori silanici: tetraetoxisilan (TEOS), dimetildimetoxisilan (DMDTES), octiltrietoxisilan (OTES) si hexadeciltrimetoxisilan (HDTMES). Experimentarile de laborator au vizat variatii ale tipului si cantitatii precursorilor silanici cat si ale cantitatilor de solvent pentru obtinerea de materiale filmogene nanostructurate de tip oxidic cu proprietati antireflexie si de autocuratare, stabilindu-se retetele de laborator. S-a evaluat compatibilitatea structurilor de tip oxidic cu suprafetele de sticla, pentru a se determina efectul antireflexie si de autocuratare. Filmele obtinute au fost analizate prin spectroscopia UV-Vis si analiza AFM. Caracterul hidrofob al suprafetelor acoperite cu materiale silanice a fost determinat prin masuratori de unghi de contact. S-au efectuat corelari ale proprietatilor fizico-chimice in functie de structura si morfologia materialelor de acoperire obtinute prin diferite tehnici: Microscopia Electronica de Transmisie (TEM) si Spectroscopia IR (FTIR). Astfel, s-a putut observa prezenta benzilor caracteristice, ce confirma formarea retelei de silice. In urma analizelor efectuate au fost determinate caracteristicile Compoziţiilor filmogene sintetizate, filmele obtinute prezentand proprietati antireflexie si caracter hidrofob. Evaluarea proprietatilor acoperirilor antireflexie s-a facut prin masuratori de reflexie difuza si speculara UV-Vis-NIR si prin transmisie, observandu-se ca filmele pastreaza o transmitanta ridicata foarte apropiata de cea a suportului, in toate cazurile analizate. Aceasta este o cerinta obligatorie, in special la 1100 nm, zona de sensibilitate maxima a celulelor solare cu siliciu.

- ***FAZA 2 - Sinteza si caracterizarea unor luminofori hibrizi cu structura perovskitica si dispersarea acestora in matrici organice***

In cea de a doua etapa, au fost stabilite protocoalele de sinteza pentru unele materiale hibride luminofore cu structura perovskitica prin metoda reprecipitarii asistate de liganzi (LARP). Obtinerea acestora s-a facut fie prin incapsularea unor structuri perovskitice in matrici hibride organic-anorganice de silice generata prin procese sol-gel, fie prin inlocuirea cationului anorganic cu compusi organici de tipul sarurilor cuaternare de amoniu. Experimentarile de laborator au vizat variatii ale tipului si cantitatii precursorilor, solventilor si co-solventilor, temperaturii si agitarii, precum si al prelucrarilor ulterioare, stabilindu-se retetele de laborator. A fost evaluata compatibilitatea structurilor de tip perovskitic cu trei polimeri utilizati pentru concentratoare solare (polistiren, polimetilmetacrilat si policarbonat). Filmele obtinute au fost analizate prin spectroscopie de absorbtie UV-Vis si prin masuratori ale emisiei de fluorescenta. Au fost stabilite corelari ale proprietatilor optice ale filmelor luminescente in functie de structura si morfologia luminoforilor cu structura perovskitica. In urma analizelor efectuate au fost determinate caracteristicile filmelor fluorescente obtinute, stabilindu-se protocoalele de aplicare. Evaluarea proprietatilor filmelor polimerice dopate cu nanoparticule de fluorofori perovskitici s-a facut prin masuratori de reflexie difuza si speculara UV-Vis-NIR si prin transmisie, observandu-se ca filmele pastreaza o transmitanta ridicata, in toate cazurile analizate. Aceasta este o cerinta obligatorie, in special la 1100 nm, zona de sensibilitate maxima a celulelor solare cu siliciu. Analizand spectrele de luminescenta se observa ca emisia de fluorescenta se deplaseaza spre zona de sensibilitate mai mare a celulelor cu siliciu (NIR) prin valorificarea radiatiei de energie mare (UV).

ANUL 2020

- ***FAZA 3 - Obtinerea si caracterizarea materialelor hibride/filmelor nanostructurate de tip oxidic cu efect antireflexie si de autocuratare***

- ***FAZA 4 - Obtinerea si caracterizarea de materiale filmogene continand sisteme hibride de luminofori prin procese sol-gel***

In etapele desfasurate in anul 2020 au fost stabilite protocoalele de sinteza a unor materiale filmogene hibride utilizand diferite materiale silanice prin metoda sol-gel in cataliza acida, utilizand diferiti precursori silanici tetraetoxisilan (TEOS), metiltrietoxisilan (MTES), octiltrietoxisilan (OTES), viniltrimetoxisilan (VTMES), dimetiletoxivinilsilan (DMVES) si hexadeciltrimetoxisilan (HDTMES).

Experimentarile de laborator au vizat variatii ale tipului si cantitatii precursorilor silanici si a timpului de obtinere a materialelor filmogene nanostructurate de tip oxidic cu proprietati antireflexie si de autocuratare, stabilindu-se retetele de laborator.

S-a evaluat compatibilitatea structurilor de tip oxidic cu suprafetele de sticla si plastic, pentru a se determina efectul antireflexie si de autocuratare. Amestecurile silanice obtinute, inainte de a fi depuse pe diferite suporturi (sticla, plastic) au fost analizate ca materiale uscate pentru a observa caracteristicile fizico-chimice prin analiza FT-IR si TGA.

Filmele obtinute au fost analizate prin spectroscopia UV-Vis si analiza AFM. Caracterul hidrofob al suprafetelor acoperite (sticla, plastic) cu materiale silanice a fost determinat prin masuratori de unghi de contact. S-au efectuat corelari ale proprietatilor fizico-chimice in functie de structura si morfologia materialelor de acoperire obtinute prin diferite tehnici: Microscopia de Forta Atomica (AFM) si Spectroscopia IR (FTIR). Astfel, s-a putut observa prezenta benzilor caracteristice, ce confirma formarea retelei de silice. In urma analizelor efectuate au fost determinate caracteristicile Compoziţiilor filmogene sintetizate, filmele obtinute prezentand proprietati antireflexie si caracter hidrofob.

Evaluarea proprietatilor acoperirilor antireflexie s-a facut prin masuratori de reflexie difuza si speculara UV-Vis-NIR si prin transmisie, observandu-se ca filmele pastreaza o transmitanta ridicata foarte apropiata de cea a suportului, in toate cazurile analizate. Aceasta este o cerinta obligatorie, in special la 1100 nm, zona de sensibilitate maxima a celulelor solare cu siliciu.

Pentru etapa urmatoare se va avea in vedere optimizarea procesului sol-gel pentru obtinerea unor materiale hibride/filme nanostructurate de tip oxidic cu proprietati antireflexive si de autocuratare, prin selectarea metodei optime si a conditiilor de sinteza optime pentru obtinerea materialelor filmogene care sa conduca la filme cu proprietati mult imbunatatite fata de materialele obtinute in aceasta etapa (reflectanta scazuta si unghi de contact marit) si evaluarea proprietatilor fizico-chimice ale materialelor filmogene.

ANUL 2021

- ***FAZA 5 - Optimizarea procesului sol-gel pentru obtinerea unor materiale hibride/filme nanostructurate de tip oxidic cu proprietati antireflexiv si de autocuratare***
- ***FAZA 6 - Selectia materialelor luminofore si a matricelor polimerice in functie de performante si optimizarea procedeului de obtinere a acestora - PARTEA I***

Proiectul 19.23.03.04. a ajuns la indeplinirea a trei obiective specifice pe fiecare dintre cele doua directii de dezvoltare (ceea ce corespunde unui stadiu de realizare de 75%) si anume :

D1.O1 Proiectarea, obtinerea si caracterizarea de structuri hibride luminofore de tip perovskitic

D1.O2 Conducerea de experimente la scara laborator pentru realizarea de concentratoare solare cu luminofori hibrizi si evaluarea proprietatilor de luminescenta

D1.O3 Selectarea cuplurilor luminofor – suport in functie de performante si optimizarea sistemului concentrator de lumina cu eficienta cuantica ridicata

D2.O1 Stabilirea parametrilor de sinteza pentru realizarea de materiale filmogene nanostructurate de tip oxidic cu proprietati antireflexie si de autocuratare

D2.O2 Obtinerea si caracterizarea materialelor hibride/filmelor nanostructurate cu efect antireflexie si de autocuratare

D2.O3 Optimizarea procesului sol-gel de obtinere a unor material hibride filmogene de tip oxidic cu proprietati antireflexie si de autocuratare

In ceea ce priveste realizarea indicatorilor propusi, din punct de vedere numeric exista depasiri in diverse proportii cum ar fi: la articole ISI cu 100%, la numar de Compoziţii/retete optimizate cu 100% si la Comunicări ştiinţifice cu 50%.

ANUL 2022

- ***FAZA 6 - Selectia materialelor luminofore si a matricelor polimerice in functie de performante si optimizarea procedeului de obtinere a acestora - PARTEA II***

In aceasta etapă a fost optimizată încorporarea compuşilor hibrizi de tip perovskitic în materiale filmogene hibride de silice modificată organic generate prin procese sol-gel. De asemenea în această etapă s-a urmărit selecţionarea şi cuplurile material luminescent-matrice polimerică organică. In acest caz se vor determina condiţiile optime de obținere a materialelor filmogene cu luminescenţă ridicată, transparenţă ridicată, stabilitate termică şi rezistenţă mecanică. S-a evidenţiat de asemenea, interacţia dintre fluorofor şi matricea gazdă şi modalităţile de a influenţa aceste interacţii prin modificarea corespunzătoare a structurii matricei gazdă pentru a obține materialele necesare cu caracterisiticile dorite pentru aplicare la concentratoare de lumină.

- ***FAZA 7 - Elaborarea tehnologiei de laborator pentru realizarea de materiale filmogene antireflexie şi de autocurăţare de tip oxidic prin procese sol-gel***

Abordarea cercetării a fost îndreptată spre: a) demonstrarea formării materialelor transparente de silice modificată, prin metoda sol-gel, utilizând alcoxisilani cu grupări hidrofobe diferite; b) demonstrarea generării de suprafeţe cu proprietăţi de autocurăţare şi antireflexie prin depunerea materialelor de tip oxidic şi c) proces de optimizare pentru obținerea de acoperiri cu proprietăţi de autocurăţare şi antireflexie. În acest sens, studiul experimental se axează pe o serie de aspecte legate de înţelegerea fenomenelor, de prepararea şi caracterizarea materialelor filmogene cu proprietăţi antireflexie şi de autocurăţare. Aceste materiale au fost obținute prin procedeul sol-gel datorită numeroaselor avantaje precum: versatilitate, fezabilitate, costuri de întreţinere şi operaţionale mai mici comparativ cu alte metode de sinteză, capacitatea de a controla forma particulelor şi distribuţia dimensiunilor, puritate ridicată a materialelor rezultate, fabricarea unei game largi de filme subţiri cu diferite forme, diametre şi dimensiuni, realizarea de acoperiri omogene ce prezintă energie de suprafaţă redusă şi indice de refracţie reglabil.

De asemenea, s-a evaluat eficienţa precursorilor silanici modificaţi organic, precum şi morfologia suprafeţei, în scopul de a obține acoperiri cu proprietăţi antireflexie şi de autocurăţare pe diferite suprafeţe.

- ***FAZA 8 - Elaborarea tehnologiei de laborator pentru obținerea concentratoarelor de lumină cu luminofori hibrizi perovskitici***

In cadrul fazei de execuție PN.19.23.03.04.08 a fost dezvoltată o tehnologie de laborator uşor scalabilă pentru obținerea unor concentratoare de lumină solară pe bază de luminofori hibrizi de tip perovskitic. Astfel, a fost reprodusă în laborator procedura de obținere la temperatura camerei a amestecului de reacţie pentru generarea perovskitilor, în prezenţa generatorilor filmogeni în soluţie viscoasă omogenă gata pentru aplicare pe suport de sticlă sau plastic, prin metoda de acoperire centrifugală şi prin metoda serigrafică, filmele luminofore fiind reticulate la temperatură. In urma lucrărilor efectuate au fost obținute filme omogene, transparente, fluorescente care îndeplinesc condiţiile necesare pentru expunere la exploatare energetică intensă şi la intemperii.

Activităţile PN 19.23.03.04 au fost finanţate în totalitate, astfel că au fost finalizate toate cele 8 faze prevăzute pentru perioada 2019-2022.

4. Prezentarea rezultatelor:

4.1. Valorificarea în producţie a rezultatelor obţinute:

Denumirea proiectului	Tipul rezultatului	Efecte scontate
Obiectiv 1. Valorificarea superioară a bioresurselor prin eco-tehnologii (bio)chimice avansate		
PN.19.23.01.01. Platformă integrată pentru valorificarea "inteligentă" a biomasei SMART-Bi	***Tehnologie I:*** Micotehnologie de laborator in vederea valorificarii sub-produselor keratinolitice in bioproduse cu valoare adaugata mare pentru obtinerea de biostimulanti ai plantelor.	Obtinerea si aplicarea de tratamente cu hidrolizate proteice este un exemplu de aplicarea a economiei circulare, intrucat implica optimizarea resurselor si a consumului energetic comparativ cu produsele conventionale, asigurand si o valorificare a unor subproduse din industrie si agricultura.
	Tehnologie II: Micotehnologie de laborator in vederea valorificării sub-produselor din industria lactatelor (zer) pentru producerea de enzime și alte proteine	Obtinerea si aplicarea de tratamente cu hidrolizate proteice este un exemplu de aplicarea a economiei circulare, intrucat implica optimizarea resurselor si a consumului energetic comparativ cu produsele conventionale, asigurand si o valorificare a unor subproduse din industrie si agricultura.
	Tehnologie III: Tehnologie de tratare a fluxurilor reziduale din industria lactatelor prin cultivare in regim mixotrof a tulpinii microalgale	Reducerea costurilor de tratare a apelor reziduale din indrustria laptelui, ape cu incarcatura organica foarte mare si cu un efect daunator asupra mediului. Reducerea costurilor de tratare a apelor reziduale si orientarea catre astfel de ramuri ale bioeconomiei, precum si valorificarea microalgelor pentru obtinerea de bioproduse cu valoare ridicata sau pentru cultivarea microalgelor cu destinatie nutraceutica. De asemenea, cresterea ponderii de biotehnologii, in special a celor bazate pe microalge, au un impact pozitiv asupra calitatii aerului datorita eficientei crescute de utilizare a energiei solare a microalgelor fata de speciile terestre, in cadrul procesului de fotosinteza ce conduce la reducerea concentratiei de dioxid de carbon, un parametru ce in ultima perioada a atins recorduri istorice ca urmare a activitatilor umane.
	Tehnologie IV: Tehnologie de integrare a platformei bionanotehnologice de conversie inovativă a fluxurilor laterale agro-alimentare selectate	Efectele socio-economice rezultă din posibilitatea de a crea mici biorafinării cu consum energetic diminuat, care să folosească procedee enzimatice cu enzime produse in-situ prin cultivarea microorganismelor pe co/subproduse de la diferite industrii agro-alimentare. Biostimulanții au un rol semnificativ în dezvoltarea unor sisteme agricole sustenabile și reziliente la schimbările climatice. Astfel de instalații de biorafinare pot produce diferite tipuri de bioproduse destinate culturilor agricole – biostimulanți pentru plante, biofertilizanți, amelioratori și consolidanți de sol. Siliciul care poate fi recuperat din biomasă, așa cum s-a demonstrat în acest proiect, în special din biomasa plantelor acumulatoare de siliciu cum sunt gramineele, trebuie recuperat pentru a menține fertilitatea solurilor și poate fi folosit cu rezultate foarte bune și ca tratament la semințe. Ciupercile fortifiate cu seleniu pot fi folosite în industria alimentară. Ingredientele extrase pot fi folosite de asemenea și pentru obținerea altor bioproduse, cum ar fi dispozitive biomedicale, cosmetice sau suplimente nutritive. Efectul de mediu rezultă din reducerea deșeurilor care rezultă din co/subprodusele nevalorificate. De asemenea prin tehnologia de integrare a acestor co/subproduse și extracție în cascadă pentru obținerea se pot obține biofertilizanți și biostimulanți pentru plante care să amplifice fixarea de carbon în solurile agricole și să reducă riscurile de eutrofizare a corpurilor de apă.

Denumirea proiectului	Tipul rezultatului	Efecte scontate
	Produs: Potențiator de gust și de aromă obținut din drojdie de bere epuizată	Principalul efect este determinat de valorificarea unui produs secundar cu valoare biologică ridicată. Efectele socio-economice sunt în legătură cu tendința crescută a consumatorilor de a solicita ”etichete curate”, lipsite de aditivi care sunt considerați nocivi, cum ar fi glutamatul de sodiu, MSG. Extractul de drodjie / Aditivi alimentari pe bază de extract de drojdie reprezintă o alternativă viabilă la glutamatul de sodiu (monosodium glutamate, MSG). MSG este utilizat ca aditiv alimentar (potențiator de gust) și în numeroase preparate și semi-preparate alimentare
PN. 19.23.01.02. Evaluare holistică şi durabilă a procesului de creştere dirijată a microalgelor şi valorificarea inteligentă a acestora	***Tehnologie I:*** Tehnologie de concentrare si sedimentare a biomasei microalgale prin utilizarea unor procedee fizice sau biochimice	Reducerea costurilor de recoltare a microalgelor, care in prezent reprezinta un impediment major in calea dezvoltarii si raspandirii de tehnologii bazate pe utilizarea biomasei microalgale. Reducerea acestor costuri faciliteaza reorientarea catre astfel de ramuri ale bioeconomiei, si anume valorificarea microalgelor pentru obtinerea de bioproduse cu valoare ridicata sau pentru cultivarea microalgelor cu destinatie nutraceutica. Aceste domenii pot ajuta la dezvoltarea comunitatilor in care suprafata agricola este redusa sau terenul nu este ideal pentru culturi terestre, un aspect care nu afecteaza capacitatea de cultivare a microalgelor. De asemenea, cresterea ponderii de biotehnologii, in special a celor bazate pe microalge, au un impact pozitiv asupra calitatii aerului datorita eficientei crescute de utilizare a energiei solare a microalgelor fata de speciile terestre, in cadrul procesului de fotosinteza ce conduce la reducerea concentratiei de dioxid de carbon, un parametru ce in ultima perioada a atins recorduri istorice ca urmare a activitatilor umane
	Tehnologie II: Tehnologie de pretratare a biomasei microalgale in scopul imbunatatirii randamentului de extractie a compusilor valorosi din biomasa microalgala	Implementarea unei astfel de tehnologii are un efect benefic asupra mediului prin reducerea cantitatii de solvent necesare pentru extractia compusilor bioactivi din microalge, solventi care sunt de cele mai multe ori volatili si toxici pentru oameni (ex: metanol) si pentru mediu, sau provin din prelucrarea resurselor petrolifere. Efectul economic benefic consta in reducerea timpului de extractie si a costurilor de proces, simultand conducand la optimizarea procesului de extractie a biocompusilor cu valoare ridicata, prin cresterea randamentului si a calitatii extractului.
Obiectiv 2. Realizarea de materiale polimerice inteligente		
PN.19.23.02.01. Materiale polimerice avansate pentru aplicaţii inovative	***Tehnologie I:*** Tehnologie de laborator pentru fabricarea unor materiale polimerice cu memorie pentru imprimarea 3D (TRL3)	Cresterea competitivitatii economice la nivel national si international, economie de energie prin folosirea bioplasticelor, eliminarea acumularilor de deseuri plastice in mediu, imbunatatirea pregatirii profesionale a tinerilor etc.
	Tehnologie II: Tehnologie de laborator de obținere a senzorilor serigrafiați pentru detecția efedrinei, prin depunerea de filme pe bază de particule MIP și pasta de carbon, depuse pe electrozi de carbon.	Tehnologia de obtinere a senzorilor rezultata din acest proiect este o tendinta actuala, deoarece se doreste imbunatatirea calitatii vietii si protectia oamenilor, prin reducerea consumului și a traficului de droguri, dar și la reducerea poluării mediului înconjurător (deversări de la laboratoarele clandestine); Reducerea costurilor de detectie, prin inlocuirea metodelor clasice, FT-IR, HPLC, RMN etc, metode costisitoare si care necesita un timp mai indelungat; Reducerea timpului de detectie; Senzorii MIP sunt selectivi, ceea ce duce la o mai buna detectie.
	Tehnologie III: Tehnologie de laborator de obținere a filmelor imprentate	Tehnologia de obtinere a filmelor MIP și NIP dopate cu ZnO rezultata din acest proiect prezinta un impact important asupra direcției de aplicare a proiectului (adică materiale avansate,

Denumirea proiectului	Tipul rezultatului	Efecte scontate
	molecular MIP si neimprentate NIP dopate cu ZnO.	nanotehnologie, analiza mediului inconjurator). Totodată, tehnologia aduce contribuții originale cu privire la dezvoltarea filmelor imprentate molecular care recunosc specific anumite substante ilicite.
	Tehnologie IV: Tehnologie de obţinere a unui produs destinat stocării de energie termică, de tipul material compozit cu formă stabilizată, pe bază de hibrid PEG6000 - silice şi nanotuburi de carbon.	Tehnologia permite depozitarea pe timpul zilei și utilizarea excesului de energie termică pe timpul nopții, la scări variind de la locuinţe individuale până la clădiri cu utilizatori multipli.
	Produs I: Produs experimental optimizat destinat stocării pasive de energie termică pe bază de PEG 1000-silice-nanotuburi de carbon	Învelişurile exterioare ale clădirilor sunt responsabile pentru mai mult de jumătate (51 %) din consumul total de energie al clădirilor. În plus, ele constituie mijlocul de transmisie a temperaturii dinspre mediul exterior către interior, jucând un rol important în reglarea temperaturii interioare a spaţiilor închise. Prin urmare, inovația aplicată fațadelor clădirilor joacă un rol crucial în economisirea energiei, reducerea emisiilor și protejarea mediului.
	Tehnologie V: Tehnologie de obţinere a compozitelor biodegradabile destinate fabricării de caserole (pentru produse din carne)	Rezultatele obţinute vor conduce către produse prietenoase mediului care se descompun la sfârşitul ciclului de utilizare printr-un proces simplu şi economic. În plus, prin aplicarea noilor tehnologii se prevăd condiţii mai bune de muncă şi de viaţă pentru personalul de deservire, întrucât toxicitatea produselor este aproape inexistentă, iar condiţiile de operare au un grad foarte mic de periculozitate asigurându-se totodată şi protecţia omului şi a mediului înconjurător; Introducerea în fabricaţia curentă a acestui gen de produse poate conduce la dezvoltarea sau înfiinţarea de noi IMM ceea ce va contribui la crearea de noi locuri de muncă. Folosirea raţionala a resurselor convenţionale de materii prime şi imbunătăţirea calităţii produselor şi implicit a mediului înconjurător
	Tehnologie VI: Tehnologie de obţinere a compozitelor biodegradabile destinate fabricării de cofraje pentru ouă	
PN 19.23.02.02. Materiale polimerice avansate cu enzime imobilizate covalent folosind spacer arms din deșeuri de PET	***Tehnologie I:*** Tehnologie de laborator de producere a membranelor polimerice acrilice cu enzime imobilizate covalent prin intermediul compușilor spacer arms din deșeuri de PET	Îmbunătățirea calității apei și, implicit, a mediului, prin purificarea acesteia înainte de a ajunge în pânza freatică. Beneficii suplimentare legate de calitatea mediului, prin reducerea cantității de deșeuri de PET. Posibilitatea de noi locuri de muncă pentru prin implementarea tehnologiei de decontaminare a apei.
Obiectiv 3. Dezvoltarea de nanotehnologii pentru monitorizarea şi îmbunătăţirea calităţii vieţii		
PN.19.23.03.01. Nanotehnologii cu aplicaţii în monitorizarea şi protecţia mediului	***Tehnologie I:*** Tehnologie de laborator usor scalabile la nivel pilot pentru tratarea apei contaminate cu diferite specii chimice rezultate din diferite procese de finisare a materialelor textile si a producerii materialelor peliculogene	Tehnologia de obtinere este de tipul „all in” fara ape reziduale sau alte emisii, compozitiile obtinute fiind utilizate in procesele de acoperire. Efectele utilizarii sunt benefice asupra mediului inconjurator, in special vietii acvatice prin imbunatatirea parametrilor apelor reziduale deversate din procese industriale.
	Tehnologie II: Tehnologie de conversie hidrotermală a biomasei lignocelulozice în biocompuși lichizi și cărbune hidrotermal in autoclavă ermetică cu presiune autogenerată	Procedeul este ecologic întrucât utilizează doar apă supra-încălzită și se desfășoară în condiții ermetice, fără degajare de gaze. De asemenea, este economic din punct de vedere energetic datorită temperaturilor relativ mici de reacție, comparativ cu alte procese industriale. Materiile prime sunt reziduuri de biomasă, motiv pentru care amprenta de carbon este zero. În plus, produsele de reacție sunt bio-based,

Denumirea proiectului	Tipul rezultatului	Efecte scontate
		hidrocărbunele putând fi utilizat ca biomaterial adsorbant pentru depoluarea apelor și protecția mediului.
	Tehnologie III: Tehnologie catalitică de conversie hidrotermală a biomasei lignocelulozice cu obținere de molecule-platformă și nanocărbune	Procedeul este ecologic întrucât se desfășoară în condiții ermetice, fără degajare de gaze, dar necesită atenție la tipul de material constructiv al reactorului pentru a evita situații de fisurare și contaminarea mediului înconjurător sau accidente.
	Tehnologie IV: Tehnologie de obtinere biomateriale carbonice poroase nanostructurate pe bază de cărbune hidrotermal pentru adsorbția de coloranți din ape reziduale	Procedeul este ecologic pe premizele descrise mai sus, avantajul unor biomateriale carbonice poroase nanostructurate <50µm fiind dat de suprafața specifică mare.
	Tehnologie V: Tehnologie adsorbantă necatalitică pentru decontaminarea apelor reziduale utilizând arhitecturi carbonice nanostructurate din biomasă și nanoceluloză bacteriană	Procedeul este ecologic și economic conform premizelor anterioare, materiile prime și produșii de reacție fiind de asemenea ecologici și nepericuloși.
	Tehnologie VI: Tehnologie biocatalitică de adsorbție și descompunere a poluanților organici utilizând nanobiocompozite calciu-carbonice din biomasă reziduală	Procedeul este ecologic, economic și prietenos cu mediul, utilizând doar materii prime reziduale și un reactor ermetic, urmărind în plus adsorbția și descompunerea unor poluați organici din ape
	Tehnologie VII: Tehnologie catalitică hibridă pe bază de nanocărbune-caco3-nanoparticle de au și nabh4 pentru adsorbția și conversia în cascadă a acizilor grași din ulei rezidual în compuși nepoluanți și aditivi pentru biodiesel (FAME)	Procedeul este ecologic prin desfășurarea ermetică a reacției, dar mai puțin economic datorită oțelului special anticoroziv necesar și a catalizatorilor pe bază de nanoparticule de Au și NaBH4.
	Model experimental/Tehnologie VIII: Model Experimental / Tehnologie de degradare direcT ORANGE 26 cu sisteme fotocatalitice	Eficiența ridicată a materialelor propuse, cât și eficacitatea ridicată manifestată în procesul de distrugere a coloranților textili din clasa Orange Direct 26, întâlnit ca și poluant deversat în apele curgătoare, apreciem că materialele propuse, precum și modelul experimental și tehnologia propuse pot fi extinse și la alți coloranți textili ce poluează apele curgătoare, în contextul preocupărilor naționale din domeniul depoluării mediului acvatic.
	Procedeu/Produs I: Procedeu și material adsorbant pentru adsorbția poluanților organici din soluții apoase domeniu de aplicabilitate: protectia mediului	Imbunatatirea calitatii vietii si a mediului
PN 19.23.03.04. Dezvoltarea de noi sisteme hibride organic-anorganice pentru creşterea performanţelor celulelor fotovoltaice	***Tehnologie I:*** Tehnologia de laborator pentru realizarea de materiale filmogene nanostructurate de tip oxidic	✓ Scăderea suprafeţei celulei fotovoltaice necesară pentru generarea aceleiaşi cantităţi de energie în mod direct. ✓ Dezvoltarea de concentratoare solare bazate pe noi sisteme hibride luminofore pentru creşterea cantităţii de lumină pe suprafaţa celulelor fotovoltaice. ✓ Realizarea de materiale filmogene hibride cu efect antireflexie şi de autocurăţare pentru creşterea cantităţii de lumină transmisă în timpul operării celulelor fotovoltaice
	Tehnologie II: Tehnologie de laborator usor scalabila pentru obtinerea unor concentratoare de lumina solara pe baza de luminofori hibrizi	✓ Cresterea eficientei celulelor solare cu siliciu prin folosirea energiei radiatiei luminoase din zona UV-Vis si directionarea acesteia spre alte elemente fotosensibile folosite in tandem cu aceasta ✓ Dezvoltarea de concentratoare solare bazate pe noi sisteme hibride luminofore pentru creşterea cantităţii de lumină pe suprafaţa celulelor fotovoltaice.

4.2. Documentaţii, studii, lucrări, planuri, scheme şi altele asemenea:

Tip	Nr. Total	în 2019	în 2020	în 2021	în 2022
Documentaţii	10	6	2	2	-
Studii	56	16	18	13	9
Lucrări	102	56	24	8	14
Planuri	-	-	-	-	-
Scheme	6	1	1	4	-
Altele asemenea:	*6*	*1*	-	*2*	*3*
-Modele experimentale	5	-	-	2	3
-Schemă tehnologică	1	1	-	-	-

Din care:

4.2.1. Lucrări ştiinţifice publicate în jurnale cu factor de impact relativ ne-nul (2019-2022):

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
1.	Extraction and characterization of alginate from a Romanian Black Sea harvested edible brown seaweed (*Cystoseira barbata)*	Marine Drugs, 17(7), 405	B. Trică, C. Delattre, F. Gros, A. V. Rusu, T. Dobre, G. Djelveh, F. Oancea	2019	1,519	31
2.	Applications of Fungal Strains with Keratin-Degrading and Plant Growth Promoting Characteristics	Agronomy, 9(9), 543	M. Călin, I. Răut, M. L. Arsene, L. Capră, A. M. Gurban, M. Doni, L. Jecu	2019	N/A	11
3.	Effect of betaine and selenium on the growth and photosynthetic pigment production in *Dunalliela salina* as biostimulants	FEMS Microbiology Letters, 2019, Vol. 366, No. 21	D. Constantinescu-Aruxandei, A. Vlaicu, I. C. Marinas, A. C. N. Vintila, L. Dimitriu, F. Oancea	2019	0,731	2
4.	Molecularly imprinted polymer pearls obtained by phase inversion for the selective recognition of hypericin	Materiale Plastice, 56, no.2, p. 315-320.	A.-M. Gavrila, T.-V. Iordache, T.Sandu, A. Zaharia, A.-L. Radu, C. Branger, H. Brisset, E.-B. Stoica, S. Apostol, A. Sarbu	2019	0,150	6
5.	Composites of Styrene-butadiene Block-copolymers Reinforced with WEEE Polystyrene Fraction	Materiale Plastice, 56, No.3, 510-513	R.M. Grigorescu, P. Ghioca*, L. Iancu, M.E. Grigore, R.E. Andrei, R.M. Ion, C.A. Nicolae, R. Gabor	2019	0,150	5
6.	High flow polypropylene/SEBS composites reinforced with differently treated hemp fibers for injection molded parts	Composites Part B 174 (2019) 107062	D.M. Panaitescu*, Z. Vuluga**, C.G. Sanporean, C.A. Nicolae, A.R. Gabor, R. Trusca	2019		24

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
7.	Two- component polymer beads with magnetic features as efficient means for active principles binding	Journal of Polymer Research, 28: 277 (2021)	T. Sandu, R. A. Mitran, A. Sarbu, N. Stănică, A. M. Gavrilă, D. Pătroi, V. Marinescu, C. Petcu, M. V. Dumitru, T. V. Iordache	2021		0
8.	Antireflective coating based on TiO2 nanoparticles modified with coupling agents via acid-catalyzed sol-gel method	Appl. Surf. Sci., 2019, 487, 819–824	V. Purcar, V. Rădiţoiu, A. Dumitru, C. A. Nicolae, A. N. Frone, M. Anastasescu, A. Rădiţoiu, M. F. Raduly, R. A. Gabor, S. Căprărescu	2019	1,923	42
9.	Synthesis and morpho-structural properties of TiO2-based materials	Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 21 (3-4), 2019, p.281-286	V. Purcar, V. Radiţoiu, C.-A. Nicolae, A. N. Frone, A. Radiţoiu, F. M. Raduly, R. Somoghi, R. A. Gabor, S. Caprarescu	2019	0,169	5
10.	Facile removal of pesticides from aqueous solutions using magnetic nanocomposites: I. Synthesis and characterization of the adsorbent material	Revista de Chimie (11) 2019	I. Fierascu, R. Somoghi, C.-. Nicolae, N. Stanica, R. C. Fierascu	2019	0,140	0
11.	Photocatalytic degradation of some polyolefin-TiO2 composites evaluated by molecular spectroscopy	Materiale Plastice, 56(1), 2019, p.92-96	V. Raditoiu, A. Raditoiu, M. F. Raduly, L. E. Wagner	2019	0,150	0
12.	Phyto-Nanocatalysts: Green Synthesis, Characterization, and Applications	Molecules 2019, 24(19), p. 3418	R. C. Fierascu, A. Ortan, S. M. Avramescu, I. Fierascu	2019	1,668	28
13.	The effect of monomers on the recognition properties of molecularly imprinted beads for proto-hypericin and proto-pseudohypericon	Materiale Plastice, 57 (1), 2020, 100-111	A.-M. (Florea) Gavrila, T.-V. Iordache, C. Branger, H. Brisset, A.-L. Ciurlica, A. Zaharia, A.-L Radu, S. Flor, A. Sarbu	2020	0,150	1
14.	Plant Biostimulants Effects on Tomatoes of Baker's Yeast Vinasse and Selenium Included in a Foliar Fertilizer	Agronomy, 10(1), 133	Ș.-O. Dima et al.	2020	-	9
15.	Hydrophilic modification of polyvinyl chloride with polyacrylic acid using ATRP	RSC Advances, 10(59), 35692-35700	E Rusen, R Şomoghi, C Busuioc, A Diacon	2020	1,224	6
16.	Hybrid Beads Bearing Immobilized Bacteria As Advanced Means For The	Materiale Plastice (Mater. Plast.), 57 (3), 2020, 125-136.	T. Sandu, M.- L. Jecu, I. Raut, M. Calin,	2020	0.150	0

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
	Removal Of Acid Blue 93 Dye,		E.Alexandrescu, T.- V. Iordache, M. V. Dumitru, A. Sarbu			
17.	Effect of hemp fiber length on the mechanical and thermal properties of polypropylene/SEBS/hemp fiber composites	Journal of Materials Research and Technology, 2020;9(5): 10768-10781, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.07.084	D.M.Panaitescu*, R.C.Fierascu, A.R. Gabor, C.A. Nicolae	2020	5.289	20
18.	Composites of Styrene-Butadiene Block-Copolymer Reinforced with Waste Printed Circuit Boards (WPCB)	Materiale Plastice, 57 (1), 2020, 92-99 92 doi: 10.37358/MP.0.0.5316	P. Ghioca, R.M. Grigorescu*, L. Iancu, R.M. Ion, M.E. David, M.I. Filipescu, E.R. Andrei, B. Spurcaciu, C.A. Nicolae, A.R. Gabor	2020	1.517	0
19.	Iron Oxide/Phosphatic Materials Composites with Potential Applications in Environmental Protection	Materials 2020, 13, 5034	G. C. Ispas, R. Manea, R. I. Brazdis, A. M. Baroi, T. Fistos, R. C. Fierascu, M. F. Raduly	2020	3.057	3
20.	Phytosynthesis, Kinetics and Antioxidant Activity of Waltham Butternut Squash Aqueous Extracts and Metallic Nanoparticles Thereof	Procedia Manufacturing, 46, 2020, pp. 644-651	A.A Sorescu, A. Nuta, R.M. Ion, G.I. Rad si, C.L. Nistor	2020	1.59	1
21.	Evaluation of histophysiological alterations associated with ketoprofen administration in albino NMRI mice	Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology, 393(6):1033-1039. doi: 10.1007/s00210-019-01806-z	Paunescu A, Ponepal CM, Zagardan MC, Plesa CF, Nemes RM, Nicolae C, Bisoc A, Diaconu M, Fierascu I, Fierascu RC, Tantu MM, Soare CL	2020	0.745	1
22.	Facile Removal of Pesticides from Aqueous Solutions Using Magnetic Nanocomposites. II. Adsorption experiments and kinetic study	Revista de Chimie, 71, 1, 213-219	Fierascu I, Dima S.O, Avramescu S.M, Caloian F	2020	0.166	0
23.	Investigating the protein crowding upon alcohol oxidase activity in biomimetic restricted medium of Reverse Micelles (RMs)	Processes	M. Arsene, A.-M Gurban, *, I. Răut, M. Călin, M. Doni, M. L. Jecu, *	2020	2,75	0

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
24.	Sol–Gel Hybrid Films Based On Organosilanes With Long Alkyl Chains	*Journal of Coatings Technology and Research*, 17 (5), (2020), 1389–1399	V. Rădiţoiu, V. Purcar, A. Rădiţoiu, M. F. Raduly, A. N. Frone, M. Anastasescu, M. Stoica, E. Alexandrescu, R. Şomoghi, R. Manea, G. C. Ispas, L. E. Wagner, S. Căprărescu	2020		5
25.	Fluorescent silica hybrid film-forming materials based on salicylaldazine	Coatings, 2020	A. Raditoiu, V. Raditoiu, F. M. Raduly, G. C. Ispas, V. Purcar, A. N. Frone, R. Manea, L. E. Wagner, M. Anastasescu	2020		1
26.	Preparation and characterization of some sol-gel modified silica coatings deposited on polyvinyl chloride (PVC) substrates	Coatings, 2020	V. Purcar, V. Rădițoiu, A. Raditoiu , R. Manea, F. M. Raduly, G. C. Ispas, A. N. Frone, C. A. Nicolae, R. A. Gabor, M. Anastasescu, S. Căprărescu	2020		14
27.	Purple kohlrabi peel, a natural material for eco-friendly silver and gold nanoparticles	Environmental Engineering and Management Journal Vol. 20, (4), 605 - 611	A. – A. Sorescu, A.Nuta, R.-M. Ion, M.Grigore, C.-L.Nistor, I.-R. Suica-Bunghez	2021	0.94	0
28.	Versatility of Reverse Micelles: From Biomimetic Model to Nano (Bio)Sensors Design	Processes, 9 (2), 345	M.-L. Arsene, I. Răut, M. Călin, M.-L. Jecu, M. Doni and A.-M. Gurban	2021	2,84	17
29.	*Cladosporium* sp. isolate as fungal plant growth promoting agent	*Agronomy* 2021, 11, 392. https://doi.org/10.3390/agronomy1102039, (IF=3.417)	I. Raut, M. Calin, L. Capra, A. M. Gurban, M. Doni, N. Radu, L. Jecu	2021	1,605	11
30.	Mechanism of polymer particles formation during the soap-free emulsion terpolymerization of styrene - acrylic acid – N -(isopropyl acrylamide) for photonic crystals fabrication	*Colloids and Surfaces A:* Physicochemical and Engineering Aspects, 614, 126158. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021. 126158 (IF=4,539)	Rusen, E., Mocanu, A., Şomoghi, R., Culiţă, D. C., Mitran, R. A., Dinescu, A., Diacon, A.	2021	0,921	5
31.	Novel Chemical Architectures Based on Beta-Cyclodextrin Derivatives	Polymers 2021, 13(14), 2338; https://doi.org/1	Bucur, S., Mangalagiu, I., Diacon, A., Mocanu, A., Rizea, F., Somoghi, R., Gebaur, A,	2021	2,037	1

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
	Covalently Attached on Polymer Spheres	0.3390/polym13142338 2073-4360 (IF=4,329)	Boscornea, A.C., Rusen, E			
32.	Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials via Sol-Gel Process with Anti-Corrosive Effect for Cu, Al and Zn Metallic Substrates	Coatings 2021, 11(4), 444; https://doi.org/10.3390/coatings11040444 (IF=2,888)	Somoghi, R., Purcar, V., Alexandrescu, E., Gifu, I. C., Ninciuleanu, C. M., Cotrut, C. M., Oancea F, Stroescu, H	2021	1,000	10
33.	The Scavenging Effect of Myoglobin from Meat Extracts toward Peroxynitrite Studied with a Flow Injection System Based on Electrochemical Reduction over a Screen-Printed Carbon Electrode Modified with Cobalt Phthalocyanine: Quantification and Kinetics	Biosensors 2021, 11(7), 220; https://doi.org/10.3390/bios11070220 (IF=5,559)	Hosu, I. S., Constantinescu-Aruxandei, D., Oancea, F., Doni, M.	2021	1,953	0
34.	Effects of Siliceous Natural Nanomaterials Applied in Combination with Foliar Fertilizers on Physiology, Yield and Fruit Quality of the Apricot and Peach Trees	Plants 2021, 10(11), 2395; https://doi.org/10.3390/plants10112395 (IF=3,935)	Moale, C., Ghiurea, M., Sîrbu, C. E., Somoghi, R., Cioroianu, T. M., Faraon, V. A., Trică B., Constantinescu-Aruxandei D., Oancea, F.	2021	0,530	1
35.	Assessment of Naturally Sourced Mineral Clays for the 3D Printing of Biopolymer-Based Nanocomposite Inks	Nanomaterials, 11(3),703, pp. 1-22	R. Leu Alexa, H. Iovu, B. Trică, C. Zaharia, A. Serafim, E. Alexandrescu, I.-C. Radu, G. Vlăsceanu, S. Preda, C. M. Ninciuleanu, R. Ianchiş	2021	1,687	10
36.	The effects of monomer, crosslinking agent and filler concen-trations upon the viscoelastic and swelling properties of poly(methacrylic acid) hydrogels: A comparison	Materials (Basel); 14(9): pp. 2305-2323.	C. M. Ninciuleanu, R. Ianchiş, E. Alexandrescu, C. I. Mihăescu, C. Scomoroscenco, C. L. Nistor, S. Preda, C. Petcu, M. Teodorescu	2021	2,113	12
37.	Effect of calcium stearate as a lubricant and catalyst on the thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate)	International Journal of Biological Macromolecules 190 (2021) 780–791	D. M. Panaitescu, M. S. Popa, V. Raditoiu, A. N. Frone, L. Sacarescu, A. R. Gabor, C. A. Nicolae, M. Teodorescu	2021	2,7857	3
38.	Melt rheology of renewable polymers and of new	*Materiale Plastice Open*	Dimonie Doina. Dragomir Nicoleta	2021	0.593	3

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
	materials based on them as tool in controlling the 3D/4D printability	*Access,* Volume 57, Issue 4, Pages 77 - 876 January 2021				
39.	The 3D/4D printing defects and their influence on the functional behavior of the achieved items from renewable compounds. (I)	*Materiale Plastice Open Access,* Volume 58, Issue 2, Pages 18 – 32, 2021	Dimonie D., Dragomir N, Trusca R., Jecu L., Constantin M., Ghiurea M.	2021	0.593	0
40.	Attempts to diminish the drawbacks of polylactic acid designed for 3D/4D printing technology-fused deposition modeling	*Materiale Plastice Open Access,* Volume 58, Issue 1, Pages 142 – 153, 2021	Dimonie D., Dragomir N., Stoica R.	2021	0.593	1
41.	Molecularly imprinted membranes obtained via wet phase inversion for ephedrine retention	U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82, Iss. 2,.	E.-B. (Georgescu) Stoica, A.-M. (Florea) Gavrila, T.-V. Iordache, A. Sarbu, H. Iovu, T. Sandu, H. Brisset	2020		3
42.	Role of functional monomers upon the properties of bisphenol A molecularly imprinted silica films	Applied Sciences, 11(7), 2956	A.M. Gavrila , I.C. Radu, H. Stroescu, A. Zaharia, B.E. Stoica, A.L. Ciurlica, T.V. Iordache, A. Sarbu	2021	0.77	3
43.	Novel Gel Microemulsion as Topical Drug Delivery System for Curcumin in Dermatocosmetics	Pharmaceutics, 13(4), 505	Scomoroscenco, C.; Teodorescu, M.; Raducan, A.; Stan, M.; Voicu, S.N.; Trica, B.; Ninciuleanu, C.M.; Nistor, C.L.; Mihaescu, C.I.; Petcu, C.; Cinteza, L.O.	2021	1.315	21
44.	Preparation and Characterization of Silica Nanoparticles and of Silica-Gentamicin Nanostructured Solution Obtained by Microwave-Assisted Synthesis	Materials, 14, 2086	V. Purcar, V. Răditoiu, C. Nichita, A. Bălan, A. Răditoiu, S. Căprărescu, F. M. Raduly, R. Manea, R. Somoghi, C.-A. Nicolae, I. Raut, L. Jecu	2021	2.113	13
45.	Synthesis and Characterization of Sol-Gel Silica Materials Deposited on Polyvinyl Chloride (PVC) Substrates to Obtain the Transparent Thin Films	Applied Sciences, 11 (22), 11044	V. Purcar, V. Raditoiu, A. Raditoiu, F. M. Raduly, R. Manea, A. Frone, C.-A. Nicolae, S. Caprarescu	2021	0.923	15
46.	Modified Composite Based on Magnetite and Polyvinyl Alcohol: Synthesis,	Polymers 2021, 13(22), 3911	C. Modrogan, S. Căprărescu, A. M. Dăncilă, O. D. Orbuleț,	2021	2.037	7

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
	Characterization, and Degradation Studies of the Methyl Orange Dye from Synthetic Wastewater		A. M. Grumezescu, V. Purcar, V. Radițoiu, R. C. Fierascu			
47.	Recent progress in the application of hydroxyapatite for the adsorption of heavy metals from water matrices	Materials, 14(22), 6898	R. I. Brazdis, I. Fierascu, S. M. Avramescu, R. C. Fierascu	2021	2.113	4
48.	Preparation and Characterization of Some Sol-Gel Modified Silica Coatings Deposited on Polyvinyl Chloride (PVC) Substrates	Coatings, 11, 11	V. Purcar, V. Raditoiu, A. Raditoiu, R. Manea, F. M. Raduly, G. C. Ispas, A. N. Frone, C. A. Nicolae, R. A. Gabor, M. Anastasescu, H. Stroescu, S. Caprarescu	2021	1	15
49.	Bilayer coatings based on silica materials and iron (III) phthalocyanine – Sensitized TiO2 photocatalyst	Materials Research Bulletin 138, 111222	V. Purcar, V. Raditoiu, A. Raditoiu, F. M. Raduly, R. Manea, A. Frone, M. Anastasescu, G. C. Ispas, S. Caprarescu	2021	0.859	9
50.	Effects of stress factors in the growth medium on bio-compounds production by Porphyridium purpureum	International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM Vol.21 (6.1), 85 – 92	Paulenco, A.C.N. Vintila, A.-M. Galan, A. Vlaicu, I. Banu	2021	-	0
51.	Screening of antioxidant and PUFA production in Dunaliella salina by altering growth nutritional factors	International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM Vol.21 (6.1), 123 - 130	A. Vlaicu, A.C.N. Vintila, A. Radu, C.E. Enascuta, E.-E. Oprescu	2021	-	0
52.	Nannochloris sp. microalgae strain for treatment of dairy wastewaters	Chem. Proc. 2022,7, 11. https://doi.org/10.3390/chemproc2022007011	Anca Paulenco, Alin Cristian Nicolae Vintila, Alexandru Vlaicu, Ana-Maria Galan, Mihaela	2022	-	0

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
			Ciltea-Udrescu, Sanda Velea			
53.	Two- component Polymer Beads with Magnetic Features as Efficient Means for Active Principles Binding	Journal of Polymer Research 2021, 28: 277	T. Sandu, R. A. Mitran, A. Sârbu, N. Stănică, A. M. Gavrilă, D. Pătroi, V. Marinescu, C. Petcu, M. Ghiurea, M. V. Dumitru, T. V. Iordache	2021	-	0
54.	Microalgae strain Porphyridium purpureum for nutrient reduction in dairy wastewaters	Sustainability, 14(14), 8545	A.-M. Gălan, Al. Vlaicu, A.C.N. Vintilă, M. Cîlţea-Udrescu, G. Cerchezan, A. N. Frone, G. Vasilievici, A. Paulenco	2022	0,823	0
55.	A Modified Sol–Gel Synthesis of Anatase {001}-TiO_2/Au Hybrid Nanocomposites for Enhanced Photodegradation of Organic Contaminants	Gels, 8(11), 728	A. Katsina Usman, D.-Lu. Cursaru, G. Brănoiu, R. Şomoghi, A.-M. Manta, D. Matei, S. Mihai	2022	2,459	0
56.	Exploring the Potential Applications of Paecilomyceslilacinus 112	Applied Sciences, *12*(15), 7572 doi.org/10.3390/app12157572 (FI=2.838/2021)	M. Constantin, I. Raut, A. M. Gurban, M. Doni, N. Radu, E. Alexandrescu, L. Jecu*	2022	0,885	0
57.	Synergistic Antioxidant Activity and Enhanced Stability of Curcumin Encapsulated in Vegetal Oil-Based Microemulsion and Gel Microemulsions	Antioxidants, 11, 854.	C.Scomoroscenco, M. Teodorescu, S. G. Burlacu, I. C. Gîfu, C. I.Mihaescu, C. Petcu, A. Raducan, P. Oancea, L. O. Cinteza	2022	2,096	3
58.	Influence of the Hydrophobicity of Pluronic Micelles Encapsulating Curcumin on the Membrane Permeability and Enhancement of Photoinduced Antibacterial Activity	Pharmaceutics 14, 2137.	M. A. Tănase, A. C. Soare, L. M. Diţu, C. L. Nistor, C. I. Mihaescu, I. C. Gifu, C. Petcu, L. O. Cinteza	2022	1,334	0
59.	Physicochemical and morphological properties of hybrid films containing silver-based silica materials deposited on glass substrates	Coatings, 12, p. 242	V. Purcar, V. Rădiţoiu, F. M. Raduly, A. Rădiţoiu, M. Anastasescu, M. Popa, S. Căprărescu, R. Şomoghi, M. Constantin, C. Firincă, G. C. Ispas	2022	AIS=0,41 IF=3.236	0

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
60.	Structural, morphological and optical properties of the thin films based on silver-silica materials	Romanian Journal of Physics, 67(1-2), 603	V. Purcar, V. Rădiţoiu, A. Rădiţoiu, F. M. Raduly, S. Căprărescu, G. C. Ispas, C.-A. Nicolae, M. Anastasescu	2022	AIS=0.332 IF=1.662	1
61.	Investigation of Hybrid Films Based on Fluorinated Silica Materials Prepared by Sol–Gel Processing	Coatings, 12, 1595	V. Purcar, V. Rădiţoiu, F. M. Raduly, A. Rădiţoiu, S. Căprărescu, A. N. Frone, C.-A. Nicolae, M. Anastasescu	2022	AIS= 0,41 IF=3.236	0
62.	Physicochemical and optical properties of hybrid films containing TiO_2-based silica materials	Romanian Journal of Physics, 68(1-2)	V. P., V. Rădițoiu*, F. M. Raduly, A. Rădițoiu, S. Căprărescu, A. N. Frone, C.-A. Nicolae	2023	AIS=0.332 IF=1.662	0
63.	Influence of Organic-Modified Inorganic Matrices on the Optical Properties of Palygorskite–Curcumin-Type Hybrid Materials	Crystals, 12(7),1005	F. M. Raduly, V. R Rădițoiu, R. C. Fierăscu, A. Rădițoiu, C.-A. Nicolae, V. Purcar	2022	AIS=0,448 IF=2,670	1
64.	Optical Behavior of Curcuminoid Hybrid Systems as Coatings Deposited on Polyester Fibers	Coatings, 12(2), 271	F.M. Raduly, V. Rădițoiu, A. Rădițoiu, V. Purcar, G. Ispas, A. N. Frone, R. A. Gabor, C.-A. Nicolae	2022	AIS= 0,41 IF=3.236	0
65.	Modeling the properties of curcumin derivatives in relation to the architecture of the siloxane host matrices	Materials,15(1), 267	F. M. Raduly, V. Rădițoiu, A. Rădițoiu, A. N. Frone, C.-A. Nicolae, V. Purcar, G. Ispas, M. Constantin, I. Răut	2022	AIS=0,541 IF=3,748	1
66.	Silver nanoparticles obtained by eco-friendly method using Galanthus nivalis plant for wood conservation	Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 16 (1-2), p. 79 – 89.	I. R. Șuică-Bunghez, C. Covaliu, A. Al. Sorescu, C. Nistor, M. Constantin, I. Rauț, R.-M. Ion	2022	AIS=0,043 IF=0,556	0
67.	Removal of Paracetamol from Aqueous Solutions by Photocatalytic Ozonation over TiO2-MexOy Thin Films	Nanomaterials 2022, 12, 613	Avramescu, S.M.; Fierascu, I.; Fierascu, R.C.; Brazdis, R.I.; Nica, A.V.; Butean, C.; Olaru, E.A.; Ulinici, S.; Verziu, M.N.; Dumitru, A.	2022	1.595	3
68.	Recent Developments in the Application of Inorganic Nanomaterials and Nanosystems for the Protection of Cultural Heritage Organic Artifacts.	Nanomaterials 2022, 12, 207	Fistos, T.; Fierascu, I.; Fierascu, R.C.	2022	1.595	2

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
69.	Modern and Dedicated Methods for Producing Molecularly Imprinted Polymer Layers in Sensing Applications. https://doi.org/10.3390/app12063080	Applied Sciences, 12 (6), 3080. (IF=2.838)	A. M Gavrilă., E.B. Stoica, T.-V. Iordache, A.Sârbu	2022	0,930	3
70.	A short overview of recent developments in the application of polymeric materials for the conservation of stone cultural heritage elements; https://doi.org/10.3390/ma15186294	Materials, 15 (18), 6294. (IF=3.748)	T. Fistoş, I. Fierăscu, M. Doni, I. E. Chican, R. C. Fierăscu	2022	2,113	0
71.	Editorial Special Issue on the Applications of Molecularly Imprinted Films; https://doi.org/10.3390/app12178533	Applied Sciences, 12(17), 8533 (IF=2.838)	A. Sârbu	2022	0,930	0
72.	Embeded Target filler and Natural Fibres as Interface Agents in controlling the Stretchability of New Starch and PVOH -based materials for Rethinked Sustainable Packaging	Materials, 15, 1377 (IF=3.748)	D. Dimonie, B. Trică, C. Damian, R. Trusca	2022	2,113	0
73.	Opposite role of bacterial cellulose nanofibers and foaming agent in polyhydroxyalkanoate-based materials	Polymers-2055436, (IF=5.063)	M. G. Oprică, Cătălina D. Uşurelu, A. N. Frone, A. R. Gabor, C.-A. Nicolae, V. Vasile, D. M. Panaitescu	2022	2,037	0
74.	Influence of perfluorooctanoic acid on structural, morphological, and optical properties of silica-based coatings on glass substrates	Applied Sciences, MDPI	V. Purcar, V. Rădiţoiu, F. M. Raduly, A. Rădiţoiu, S. Căprărescu, A. N. Frone, R. Şomoghi, M. Anastasescu, H. Stroescu, C.-A. Nicolae	2023	0,923	0
75.	Novel green crosslinked salecan hydrogels and investigation of their use in 3D printing	Pharmaceutics (IF=6.525)	R. Ianchis, R. Leu Alexa, M. M. Marin, I. C. Gifu, E.Al., R. Constantinescu, M. F. Raduly, A. Serafim, C. L. Nistor, C. Petcu	In evaluare	1,315	0
76.	Nannochloris sp. microalgae strain for treatment of dairy wastewaters	Journal of Environmental Science and Health, Part B (FI = 2,506, Q3)	A. Paulenco, A. C. N. Vintilă, Al. Vlaicu, M. Cîlțea-Udrescu, A.-M. Gălan	In evaluare	0,489	0

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării	*Scorul relativ de influenţă al articolului*	Numărul de citări ISI
77.	High-temperature limits plant biostimulants effects of the particle-forming materials combined with foliar fertilizers	Agriculture (FI = 3,408, Q1)	C. E. Sirbu, M. Avram-Deşliu, T. Cioroianu, D. Constantinescu-Aruxandei, F. Oancea	In evaluare	1,366	0
78.	The influence of the chemical composition of natural waters about the triclocarban sorption on pristine and irradiated MWCNTs	Separations (FI=3,344, Q2)	G. R.Ivan, I. Ion, L. Capra, Ovidiu Oprea, Alina Catrinel Ion	In evaluare	0,845	0
79.	Closing the nutrient loop – the new approaches to recovering biomass minerals during the biorefinery processes	International Journal of Environmental Research and Public Health (FI=4,614, Q1)	D.Constantinescu-Aruxandei, F.Oancea	In evaluare	1,383	0
80.	Biofortification of Pleurotus ostreatus with selenium	Journal Of Fungi (FI 5,724, Q1)	A.-E. Constantin și colab	Transmis spre publicare	1,687	0
81.	Plant biostimulant activity of microalgae biomass hydrolysed by an enzymatic cocktail produced by a Trichoderma strain	Plants (FI 4,658, Q1)	D. Popa și colab.	Transmis spre publicare	1,599	0

Obs. Pentru PN 19.23.01.01 se află in pregatire/in curs de transmitere spre publicare următoarele articole:

- Selenium nanoparticles embedded into diatomaceous earth – a multifuncţional particles film formulation, autori: L. Dimitriu și colab., *Nanomaterials* (FI = 5,719, Q1, SRI = 1,595), număr special Next-Generation Nanomaterials: Preparation and Applications (planned papers);
- High-throughput semi-quantitative colorimetric plate assay for protease activity screening based on image analysis, autori: N. Tritean și colab., reviste țintă *Analytical Biochemistry* (FI = 3,191, Q2, SRI = 1,260), *Journal of Microbiological Methods* (FI = 2,622, Q3, SRI = 0,464), sau Journal of Fungi (FI = 5,724, Q1, SRI = 1,687).

4.2.2. Lucrări/comunicări ştiinţifice publicate la manifestări ştiinţifice (conferinţe, seminarii, worksopuri, etc):

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
1.	Stimulating effects of selenium and betaine on the halophyte microalga *Dunaliella salina*, *12th International Conference on Halophilic Microorganisms*, June24th – 28th, 2019, Cluj-Napoca, România, Biologia, 64, 1, 121	D. Constantinescu-Aruxandei, A. Butean, A. C. N. Vintilă, A. Vlaicu, A.-M. Gălan, A. Paulenco, S. Velea și F. Oancea	2019	0
2.	Effects of Selenium nanoparticles and selenium salts on seed germination and shoot growth of *Vigna Radiata,* Conferinţa Internaţională *"Agriculture for Life, Life for Agriculture", 6-8 June*	L. Dimitriu, O.-G. Bărbieru, M. Călin, I. Răut, D. Constantinescu-Aruxandei, F. Oancea	2019	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
	2019 , București, România, Book of abstracts, Section 6: Biotechnology, pagina 34			
3.	Exploitation of feather wastes as plant growth promoting agents, Conferinţa Internaţională *"Agriculture for Life, Life for Agriculture"*, *6-8 June 2019* , București, România, Book of abstracts, Section 6: Biotechnology, pagina 62	M. Călin, I. Răut, F. Oancea, L. Capră, D. Constantinescu-Aruxandei, M.- L. Arsene, A. M. Gurban, M. Doni, G. Vasilescu, L. Jecu	2019	0
4.	Protein hydrolysates from wool waste as plant biostimulants by using fungal isolates, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, ICOSECS9, May 8th – 11th, 2019, Târgovişte, România, Book of abstracts, S6_P_02	I. Răut, M. Călin , E. Alexandrescu, F. Oancea, M.-L. Arsene, G. Vasilescu, A. M. Gurban, M. Doni, L. Jecu	2019	0
5.	Optimization of Chitin Extraction from *Agaricus bisporus* Using a Taguchi Design, MDPI Proceedings, 29(1), 49, https://doi.org/10.3390/proceedings2019029049	M. Deșliu-Avram, C.-D. Cristea, D. Constantinescu-Aruxandei și F. Oancea	2019	0
6.	Extraction and Plastein Reaction of Bioactive Peptides from Agaricus Bisporus Mushrooms, MDPI Proceedings, 29(1), 106, https://doi.org/10.3390/proceedings2019029106	N. Tritean, O.-G. Bărbieru, D. Constantinescu-Aruxandei și F. Oancea,	2019	0
7.	NPK Fertilizers' Coatings Using Biodegradable By-Products from the Agro-Food Industry, MDPI Proceedings, 29(1), 110, https://doi.org/10.3390/proceedings2019029110	V. A. Faraon, C. Neamțu și F. Oancea	2019	0
8.	Plant Biostimulants Based on Selenium Nanoparticles Biosynthesized by *Trichoderma* Strains, MDPI Proceedings, 29(1), 95, https://doi.org/10.3390/proceedings2019029095	O.-G. Bărbieru, L. Dimitriu, M. Călin, I. Răut, D. Constantinescu-Aruxandei și F. Oancea	2019	0
9.	Qualitative Assessment of Beneficial Microorganisms, 29(1), 43, https://doi.org/10.3390/proceedings2019029043.	I. Răut, M. Călin, A.-M. Gurban, M. Doni, M.-L. Arsene, G. Vasilescu și L. Jecu	2019	0
10.	Assessing the impact of low level laser radiation on microalgae culture - National Institute of Research and Development for Chemistry and Petrochemistry ICECHIM, Bucureşti - "Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila - PRIOCHEM", Editia XIV, 30 Octombrie – 1 Noiembrie 2019, Bucureşti	A. Paulenco, A.-M. Galan, A. Vintila, A. Enache, R. Udrea, S. Velea	2019	0
11.	Synthesis of chitosan based bioflocculants and their use for microalgae harvesting - National Institute of Research and Development for Chemistry and Petrochemistry ICECHIM, Bucureşti - "Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila - PRIOCHEM", Editia XIV, 30 Octombrie – 1 Noiembrie 2019, Bucureşti	A. Vlaicu, A. Giurgea, A.-M. Galan, A. Paulenco, S. Velea	2019	0
12.	Chitosan Nanoparticles Stabilized with Gallic Acid, Never-Dried Bacterial NanocelluloseC, and	S.-O. Dima, A.-A. Turcanu, S.-M. Doncea, V. Faraon,	2019	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
	Alginate Have Biostimulant Potential for Plants, 15th International Symposium "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development" PRIOCHEM, Bucharest, Romania, 30th October–1st November 2019, Proceedings, 2019, 29(1), 59; https://doi.org/10.3390/proceedings2019029059	E. Radu, A.-M. Stanciuc, , A. Moraru, B. Trica, R.C. Fierascu, F. Oancea		
13.	Nanoemulsions Based on Biopolymers Loaded with Humic and Fulvic Acids Derived from Hydrothermally Treated Biomass, 15th International Symposium "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development" PRIOCHEM, Bucharest, Romania, 30th October–1st November 2019, *Proceedings*, Proceedings 2019, 29(1), 82; https://doi.org/10.3390/proceedings2019029082	S.-O. Dima, A.-A. Turcanu, S.-M. Doncea, V. Faraon, E. Radu, A.-M. Stanciuc, , A. Moraru B. Trica, R.C. Fierascu, F.Oancea	2019	0
14.	"The Shape Memory Polymeric Materials and the Additive Manufacturing Technology as Promoter of the Future Smart Society", Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă – PRIOCHEM XV, Proceedings vol. 29, pag. 22, ISSN 2601 - 4203 and ISSN-L 2601 - 4181 - English ed., Online	D. Dimonie, B. Girbaciu	2019	0
15.	Preparation and characterization of molecularly imprinted particles for sulphurmustard determination The 8th Graduate Student Symposium on Molecular Imprinting, 28-30 August 2019, Berlin , Germania.	A.-M. Gavrila, A.-L. Ciurlica, A. Sârbu, A. Zaharia, A.-L. Radu, S. Aposto, E.-B. Stoica, C.-N. Toader, T.-V. Iordache	2019	0
16.	Preparation and characterization of non-imprinted films doped with conducting polymers Zilele Academice Iesene, 2-4 October 2019, Iasi, Romania (Poster)	B.-E. Stoica, A.-L. Ciurlica, T.-V. Iordache, A. Sarbu, A. Zaharia, A.-L. Radu, S. Teodor, S. Apostol, M. Duldner, A.-E. Coman, A.-M. Gavrila	2019	0
17.	„Poly(methacrylic acid) nanocomposite hydrogels", 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, May 8th – 11th, 2019, Târgovişte, Romania (prezentare orală)	C. M. Ninciuleanu, R. Ianchiş, C. Gîfu, E. Alexandrescu, S. Preda, Cr. Scomoroscenco, C. Nistor, C.I. Mihăescu, C. Petcu, M. Teodorescu	2019	
18.	**"**Novel Formulations of PEG-Silica Phase Changing Materials (PCMs) with Applications in Passive Storage of Thermal Energy", Proceedings of the international conference Priorities of Chemistry for a Sustainable Development PRIOCHEM - 15th Edition, Bucharest, 30th October – 01st November 2019	C. I. Mihăescu, C. L. Nistor, C. Petcu, R. Ianchiş, C. M.Ninciuleanu, E. Alexandrescu, C. Scomoroscenco	2019	0
19.	Effect of different POSS structures on thermal and morphological properties of a biodegradable polyester PRIOCHEM 2019	A.N. Frone*, I. Chiulan, M. Oprea, A.S. Stoian, D.M. Panaitescu, A.R. Gabor, C.A. Nicolae	2019	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
20.	Preparation and characterization of highly porous cellulosic foams for biomedical applications PRIOCHEM 2019	E.R. Radu, D.M. Panaitescu*, I. Chiulan, C.A. Nicolae, R.A. Gabor, V. Raditoiu, M.F. Raduly	2019	0
21.	Innovative Composite Beads based on Polymer Blends and MNPs and their Use in Biotechnology, Progrese în Știința Compușilor Macromoleculari, Iași 01-04.10.2019	T. Sandu, A. Sârbu, R. A. Mitran, N. Stănică, D. Pătroi, V. Marinescu, M. L. Jecu, M. L. Arsene, A. L. Radu, M. V. Dumitru, T. V. Iordache, A. M. Gavrilă, S. Apostol	2019	0
22.	Removal of Blue Ink 242 Dye by Biodegradation Means Carried Out Using Innovative Polymer Biocomposites, COST- FeSBionet Conference, Gdansk, 16-19.09.2019	T. Sandu, A. Sârbu, A. L. Radu, A. Zaharia, T. V. Iordache, A. M. Florea, M. L. Jecu, M. L. Arsene, S. Apostol, M. V. Dumitru	2019	0
23.	”DERMATO-COSMETIC DELIVERY SYSTEMS USING BIOCOMPATIBLE MICROEMULSIONS*”, prezentare orală, 9th International Conference o-f the Chemical Societies of the South-East European Countries*	L. O. Cinteza, C. Scomoroscenco, I. C. Gifu, R. Ianchis, C. L. Nistor, C. Petcu, C. M. Ninciuleanu, E. Alexandrescu, C. I. Mihaescu, M. Teodorescu	*2019*	0
24.	”Preparation and Characterization of Vegetable Oil-Based Microemulsions”, poster + scurtă prezentare orală, 15th International Symposium “Priorities of Chemistry for a Sustainable Development” PRIOCHEM	C. Scomoroscenco, L. O. Cinteza, M. Teodorescu, I. C. Gifu, R. Ianchis, C. L. Nistor, C. Petcu, C. M. Ninciuleanu, E. Alexandrescu, C. I. Mihaescu	2019	0
25.	Anti-reflective and hydrophobic films obtained from sol-gel silica materials with long alkyl chains, 11-th International Conference on Materials Science & Engineering – BRAMAT, 13-16 martie 2019, Book of Abstracts, p. 211	V. Rădiţoiu, R. Manea, V. Purcar, A. Rădiţoiu, F. M. Raduly, A. Frone, M. Anastasescu, R. Şomoghi, G. Ispas, L. Wagner	2019	0
26.	Fluorescent silica hybrid film-forming materials based on salicylaldazine, 11-th International Conference on Materials Science & Engineering – BRAMAT, 13-16 martie 2019, Book of Abstracts, p. 210	V. Rădiţoiu, G. C. Ispas, A. Rădiţoiu, M. Raduly, V. Purcar, A. Frone, R. Manea, L. E. Wagner, M. Anastasescu	2019	0
27.	Preparation of transparent sol-gel modified silica hydrophobic coatings on plastic substrates – The international symposium “ Priorities of chemistry for a sustainability development – PRIOCHEM”, ed.XV 30.10-01.11.2019, Bucharest, Proceedings, 29, p.79	V. Purcar, R. Manea, V. Raditoiu, A. Raditoiu, M.F. Raduly, A. Frone, M. Anastasescu, G.C. Ispas, L.E. Wagner	2019	0
28.	Facile preparation in two steps of sol-gel coatings based on silica materials and TiO2 nanoparticles - 19th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, Constanta,	V. Rădiţoiu, V. Purcar, A. Rădiţoiu, R. Manea, F. M. Raduly, G. C. Ispas, A. Frone, M. Anastasescu, L. E. Wagner, S. Căprărescu,	2019	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
	Romania, 16-19 iulie 2019, Book of abstracts S1 P33, p. 58			
29.	Synthesis and characterization of photocatalytic TiO2 sol–gel thin films - 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Constanta, Romania, 4-7 septembrie 2019, Book of abstracts S1-261	V. Purcar, R. Manea, V. Raditoiu, A. Raditoiu, F. M. Raduly, G. C. Ispas, L. E. Wagner, A. Frone	2019	0
30.	Sol-gel bilayer coatings based on silica hybrids and TiO2 sensitized with iron(III) phthalocyanine, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on "Chemistry a Nature Challenger", ICOSECS9, Targoviste, Romania, 8-11 mai 2019, Book of abstracts, S3_P_14	V. Purcar, R. Manea, V. Raditoiu, A. Raditoiu, F. M. Raduly, G. C. Ispas, A. Frone, L. E. Wagner, S. Caprarescu	2019	0
31.	Versatile application of apatitic materials for environmental protection – 19-th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, Constanta, Romania 16-19 July 2019	I. Fierascu, R. C. Fierascu, A. M. Baroi, R. I. Brazdis, T. Fistos, C. A. Nicolae, V. Raditoiu, S. M. Avramescu	2019	0
32.	Synthesis, characterization and evaluation of cytotoxic, phytotoxic and antimicrobial properties of decorated apatitic materials, International Scientific Symposium Current Trends In Natural Sciences, Pitesti, Romania, 18-20 April 2019	R. I. Brazdis, L. Ruta, I. Farcasanu, R. C. Fierascu, L.M. Ditu, A. N. Sutan, L. C. Soare	2019	0
33.	Apatite materials: from environmental protection to cultural heritage preservation, , 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on "Chemistry a Nature Challenger", ICOSECS9, Targoviste, Romania, 8-11 mai 2019	R.C. Fierascu, I. Fierascu, R. I. Brazdis, A.M. Baroi, T. Fistos	2019	0
34.	Overview on the use of apatitic materials for environmental applications, 11th International Conference on Materials Science & Engineering, Bramat 2019, Brasov, Romania, 13-16 martie 2019,	R.C. Fierascu, R.I. Brazdis, A.M. Baroi, T. Fistos	2019	0
35.	Application of magnetic composites for the removal of organic pollutants from aqueous effluents, 11th International Conference on Materials Science & Engineering, Bramat 2019, Brasov, Romania, 13-16 martie 2019.	I.Fierascu, T. Fistos, A. M. Baroi, R. I. Brazdis	2019	0
36.	Photocatalytic TiO2 sensitized with graphene oxide in water-based styrene-acrylic coatings, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries on "Chemistry a Nature Challenger", ICOSECS9, Targoviste, Romania, 8-11 mai 2019, Book of abstracts, S3_P_13	V. Raditoiu, G. C. Ispas, A. Raditoiu, F. M. Raduly, V. Purcar, R. Manea, A. Frone, L. E. Wagner	2019	0
37.	Biochemical engineering aspects of hydrothermal carbonization of biomass, 21st Romanian International Conference on Chemistry and	S.-O.Dima, A.-A. Turcanu, S.-M. Doncea, M. Rapa, R.C. Fierascu, V. Badescu, C.-A. Nicolae, F. Oancea	2019	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
	Chemical Engineering, Mamaia, Constanta, 04-07.09.2019			
38.	In-situ catalytic conversion of lignocellulosic waste biomass using an alumina-Cu/Pd/Ce catalyst, , 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Mamaia, Constanta, 04-07.09.2019	S.-Ov. Dima, M.Ghiurea, A.-A. T., I. Fierascu, F. Bacalum, F. Oancea	2019	0
39.	Photocatalytic degradation of direct orange dye under solar light, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019	M. E. David, R.-M. Ion, L. Iancu, R. M. Grigorescu, R. E. Andrei, G. I. Radu, M. I. Filipescu, A. Nuta, A.-A. Sorescu	2019	0
40.	Green Synthesized Silver Nanoparticles as Multifunctional Materials for the Degradation of Different Dyes. Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019	A. A. Sorescu; A. Nuta; I.R. Suica-Bunghez; E. R.Andrei; L.Iancu; R.M.Ion	2019	0
41.	Detection of aflatoxin M1 using a dual immunosensing platform/ https://doi.org/10.3390/proceedings2019029004	A.-M. Gurban	2019	0
42.	Innovative sensing platforms for toxic compounds detection/ https://doi.org/10.3390/proceedings2019029105	A.-M. Gurban	2019	0
43.	*Preferential utilization of keratin substrates by different myco-keratinophiles*, International Conference of the University of Agronomic Science and Veterinary Medicine of Bucharest « Agriculture for Life, Life for Agriculture', Iunie 4-6, 2020, Bucureşti, Romania	I. Răut, M. Călin, A.-M. Gurban, M. Doni, M. L. Arsene, E. Alexandrescu, G. Vasilescu, L. Jecu	2020	
44.	*Valorization of inexpensive and abundant by-products from agro-industry through specialized microorganisms,* International Conference of the University of Agronomic Science and Veterinary Medicine of Bucharest « Agriculture for Life, Life for Agriculture', Iunie 4-6, 2020, Bucureşti, Romania	M Călin, I Răut, M. L. Arsene, A.-M. Gurban, M. Doni, G. Vasilescu, E. Alexandrescu, L. Jecu	2020	
45.	*An Integrated Approach for Biotechnological Treatment of Dairy Wastes and Bioactive Compounds Production*, International Conference on Innovative Research ICIR EUROINVENT 21–22 mai 2020, Iasi, România.	A.-M. Gălan, Anca Paulenco, Alexandru Vlaicu, Alin Vintilă, Elena Radu, Sanda Velea	2020	
46.	*A biotechnological process for valorizing poultry feathers through keratinolytic Cladosporium isolates*, Simpozionul Internațional PRIOCHEM, ICECHIM-Bucureşti, ed XVI, 29-30 Oct 2020 (Online), Proceedings 2020, 57, 33.doi:10.3390/proceedings2020057033	I. Răut, M. Călin, AM Gurban, L Capră, M Doni, N Radu, G Vasilescu, L Jecu	2020	
47.	*Synthesis and characterization of nano-biosilica*, Workshop NeXT-Chem Ediția a 2-a, INCDCP-ICECHIM, Bucureşti, 18-19.06.2020	N. Tritean, B. Trică, Ș.-O. Dima, D. Constantinescu-Aruxandei, F. Oancea	2020	

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
48.	*Utilization of laccases in the presence of deep eutectic solvents for degradation of lignocellulosic biomass*, Workshop NeXT-Chem Ediția a 2-a, INCDCP-ICECHIM, Bucureşti, 18-19.06.2020	D. Preda, A.-E. Negoi, I.-C. Marinaș, D. Constantinescu Aruxandei, F. Oancea, A. Răducan	2020	
49.	*Optimization of Laccase Extraction from Spent Pleurotus Substrate*, Simpozionul International PRIOCHEM, ICECHIM-Bucureşti, ed XVI, 29-30 Oct 2020 (Online), Proceedings 2020, *57*(1), 77; https://doi.org/10.3390/proceedings2020057077	D. Preda, M. Deșliu-Avram, B. Trică, F. Oancea, D. Constantinescu-Aruxandei	2020	
50.	*Antimicrobial Effect of Mucoadhesive Films Prepared with Biogenic Silica Nanoparticles*, Simpozionul International PRIOCHEM, ICECHIM-Bucureşti, ed XVI, 29-30 Oct 2020 (Online), Proceedings 2020, *57*(1), 15; https://doi.org/10.3390/proceedings2020057015	N. Tritean, B. Trică, A. R. Gabor, A. Cimpean, F. Oancea, D. Constantinescu-Aruxandei	2020	
51.	*Extraction of Proteins from Microalgae Using Lytic Enzymes Produced by Trichoderma strains*, Simpozionul International PRIOCHEM, ICECHIM-Bucureşti, ed XVI, 29-30 Oct 2020 (Online),Proceedings 2020, *57*(1), 22; https://doi.org/10.3390/proceedings2020057022	N. Tritean, M. Călin, I. Răut, A.-M. Gălan, A. Vlaicu, D.Constantinescu-Aruxandei, F. Oancea	2020	
52.	*Studying the Reaction of Peroxynitrite with Myoglobin for Meat Extract Samples Using Cobalt Phthalocyanine-Modified Screen-Printed Carbon Electrodes and a Flow Injection Analysis System*, 1st International Electronic Conference on Biosensors, 2–17 November 2020 (Online), *Proceedings* 2020, *60*(1), 46; https://doi.org/10.3390/IECB2020-07310	I. S. Hosu, D. Constantinescu-Aruxandei, F. Oancea, M. Doni	2020	
53.	*Innovative System for Continuous Microalgae Harvesting by Electrocoagulation/Flocculation and Sedimentation*, "Prioritățile Chimiei Pentru o Dezvoltare Durabilă" PRIOCHEM - Ediția a XVI-a, 28-30 Octombrie 2020	Luiza Mîrţ, Alexandru Vlaicu, Alin Vintilă, Ana-Maria Gălan, Gabriel Vasilievici, Sanda Velea	2020	
54.	*Bioactive Compounds Obtained by Treating Dairy Wastewaters with Porphiridium Purpureum*, "Prioritățile Chimiei Pentru o Dezvoltare Durabilă" PRIOCHEM - Ediția a XVI-a, 28-30 Octombrie 2020	Alin Vintilă, Alexandru Vlaicu, Ana-Maria Gălan, Anca Paulenco	2020	
55.	*Nanofibers Based on Thermoplastic Elastomers and Isofural,* 16th International Symposium PRIOCHEM, 28–30 October 2020	B. Spurcaciu, L. Marin, R.M. Ion, M. Rapa, S. Robu, P. Ghioca, L.Iancu, R.M. Grigorescu, C.A. Nicolae, M. Udrea, C. Paduretu	2020	0
56.	*Structural Parameters Influencing the Shape Memory of New PolymericMaterials Designed for 4D Printin*, lucrare sustinuta la Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă – PRIOCHEM XVI 2020, 28 – 30 octombire 2020,	Nicoleta Dragomir, Raluca Augusta Gabor, Ovidiu Dima, Doina Dimonie,	2020	

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
	Bucureşti https://doi.org/10.3390/proceedings2020057071 (Published: 13 November 2020)			
57.	*Curcumin delivery systems with biomedical applications*, poster, 3rd International Conference On Emerging Technologies In Materials Engineering	Cristina Scomoroscenco, Ludmila Otilia Cinteza, Raluca Ianchis, Cristina Lavinia Nistor, Cristian Petcu, Claudia Mihaela Ninciuleanu, Elvira Alexandrescu, Catalin Ionut Mihaescu, Mircea Teodorescu	2020	
58.	*Biopolymeric-Hydrothermal Carbon Beads for Decontamination of Polluted Waters*, Proceedings **2019**, *29*, 50; doi:10.3390/proceedings2019029050	Anca-Andreea Turcanu, Stefan-Ovidiu Dima*, Maria Rapa, Radu-Claudiu Fierascu, Cristian-Andi Nicolae, Marius Ghiurea	2019	
59.	Carbonaceous Nanostructures Obtained by *Hydrothermal Conversion of Biomass*, Proceedings **2019**, *29*, 56; doi:10.3390/proceedings2019029056	Marius Ghiurea, Stefan-Ovidiu Dima*, Anca-Andreea Turcanu, Radu-Claudiu Fierascu, Cristian-Andi Nicolae, Bogdan Trica, Florin Oancea	2019	
60.	*Adsorbent with magnetic properties based on apatitic material for treatment of impurified waters with organic and inorganic compounds and method of obtaining it* Proceedings the 12-th Edition of EUROINVENT 2020, Iasi, Romania;	Radu Claudiu FIERASCU, Irina FIERASCU, Valentin RADITOIU	2020	
61.	*Influence of the sensitizer in TiO2-GO composites on the kinetics of the catalytic photodecomposition of Methylene Blue* - International Chemical Engineering and Material Symposium, SICHEM 2020, Bucureşti, Romania	Georgiana Cornelia Ispas, Valentin Raditoiu, Alina Raditoiu, Monica Florentina Raduly, Violeta Purcar, Raluca Manea, Luminita Eugenia Wagner	2020	
62.	*Sol-gel thin films prepared with silane precursors, deposited on plastic substrates*, International Chemical Engineering and Material Symposium, SICHEM, Bucureşti, Romania, 17-18 Septembrie 2020	Raluca Manea, Violeta Purcar, Valentin Rădițoiu, Alina Rădițoiu, Monica Florentina Raduly, Cristian Andi Nicolae, Mihai Anastasescu, Georgiana Cornelia Ispas, and Luminița Eugenia Wagner	2020	
63.	*Magnetic metal-substituted hydroxyapatite – a new generation of apatitic compounds with potential applications in environmental protection*, NeXT-Chem, 2st edition, Bucureşti, 2020	Georgiana Cornelia Ispas, Raluca Manea, Roxana Ioana Brazdis, Anda Maria Baroi, Toma Fistos	2020	
64.	*Allium ursinum - mediated one pot green synthesis of silver nanoparticles: Kinetics and degradation of azo – dyes*, 20th International	A A Sorescu, A Nuta si R M Ion	2020	

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
	Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM,16-25 august 2020, Albena, Bulgaria (prezentare video); Proceedings vol., in curs de publicare			
65.	*Direct Orange 26 via TiO2 assisted photocatalysis*, International Symposium "The Environment and the Industry", E-SIMI, 24th-25th September 2020 Bucharest, Romania.	R-M Ion, A. Nuta, M. Elena David, A.A. Sorescu, L. Iancu si R. Grigorescu	2020	
66.	*Catalytic degradation of organic dyes using metallic nanoparticles*, International Symposium "The Environment and the Industry", E-SIMI, 24th-25th September 2020 Bucharest, Romania	A. A. Sorescu, A. Nuta, R–M Ion si M. David	2020	
67.	*Application of apatitic materials for water depollution – previous experience and new materials development*, Current Trends in Natural Sciences International Symposium, May 7 – 9, 2020 University of Pitesti, Romania, pagina 39 in book of abstracts	Radu Claudiu Fierascu, Roxana Ioana Brazdis, Anda Maria Baroi, Toma Fistos, Dana Simona Varasteanu, Irina Elena Chican, Sorin Marius Avramescu, Irina Fierascu	2020	
68.	*A versatile material of the XXIst century: apatitic compounds with multifunctional properties*, International Chemical Engineering and Material Symposium, SICHEM 2020, 17-18 September 2020, pag.150-151 in book of abstracts	Toma Fistos, Anda Maria Baroi, Roxana Ioana Brazdis, Irina Fierascu, Irina Elena Chican, Radu Claudiu Fierascu	2020	
69.	*Different Approaches In Designing Sensitive Tools Based On Nanocomposite Materials For Biological Analytes Detection,* PRIOCHEM 16th Edition, 28-30 October 2020, Bucharest, Romania, MDPI-*Proceedings* **2020**, *57*(1), 8;	A.-M. Gurban, P. Epure, I. Raut, M. Calin, N. Radu, C. Ninciuleanu, B. Trică, L. Jecu, E. Alexandrescu, M. Doni	2020	0
70.	*Preparation of Transparent and Antireflective Silica Thin Coatings on Plastic Substrates by Sol-Gel Process*, The International Symposium "PRIORITIES OF CHEMISTRY FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT" PRIOCHEM - XVIth Edition", 28-30 octombrie 2020, Bucureşti	Raluca Manea, Violeta Purcar, Valentin Rădiţoiu, Alina Rădiţoiu, Monica Florentina Raduly, Georgiana Cornelia Ispas, Adriana Frone, Cristian Andi Nicolae, Luminița Eugenia Wagner,	2020	
71.	Plant growth promotion activity of keratinolytic *Cladosporium* isolates growing on keratin wastes, International Conference of the University of Agronomic Science and Veterinary Medicine of Bucharest « Agriculture for Life, Life for Agriculture', June 3-5, 2021, Bucharest, Romania**;** Section 6: Biotechnology	M. Călin, I. Răut, A.-M. Gurban, M. Doni, N. Radu, G. Vasilescu, L. Jecu	2021	0
72.	Exploring the potential of beneficial *Paecilomyces* to improve plant growth, Simpozionul Internațional "Prioritatile chimiei pentru o dezvoltare durabilă" PRIOCHEM XVIIth, Bucureşti, 27-29 Octombrie 2021	M. Constantin, I. Răut, A.-M. Gurban, G. Vasilescu, M. Doni, N. Radu, E. Alexandrescu, L. Jecu	2021	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
73.	Effects of stress factors in the growth medium on bio-compounds production by Porphyridium purpureum, conferinta internationala 21st International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2021	A. Paulenco, A. Cristian N. Vintila, A.-M. Galan, A. Vlaicu, I. Banu	2021	0
74.	Eco-efficiency and techno-economic analysis ofTtrichoderma based plant biostimulant utilisation on tomatoes, International Conference of the University of Agronomic Science and Veterinary Medicine of Bucharest « Agriculture for Life, Life for Agriculture', June 3-5, 2021, Bucharest, Romania; Section 6: Biotechnology	A. Zamfiropol, I.Răut, F. Oancea	2021	0
75.	Modelling the seed coating process on mung beans using sodium alginate extracted from *Cystoseira barbata,* "Prioritatile chimiei pentru o dezvoltare durabilă" PRIOCHEM XVIIth, Bucureşti, 27-29 Octombrie 2021	B. Trica, N. Tritean, V. Faraon, F. Oancea	2021	0
76.	Stability of bioactive extracts from *Porphyridium purpureum* microalgae biomass under various stress factors, "Prioritatile chimiei pentru o dezvoltare durabilă" PRIOCHEM XVIIth, Bucureşti, 27-29 Octombrie 2021	A. Vlaicu, M. Cîlțea-Udrescu, A. Vintilă, G. Pșenovschi, A. Paulenco, A.-M. Gălan	2021	0
77.	Applications of deep eutectic solvents for lignin extraction "Prioritatile chimiei pentru o dezvoltare durabilă" PRIOCHEM XVIIth, Bucureşti, 27-29 Octombrie 2021	I. Popa-Tudor, V. A. Faraon, F. Oancea, D. Constantinescu-Aruxandei	2021	0
78.	Flow chemistry for developing plant biostimulants: designed grafting of hydroxycinnamic acids to chitosan "Prioritatile chimiei pentru o dezvoltare durabilă" PRIOCHEM XVIIth, Bucureşti, 27-29 Octombrie 2021	I. S. Hosu, L. Dimitriu, I. Bala, D. Constantinescu-Aruxandei, O. Dima, F. Oancea	2021	0
79.	Optimized extraction of glycoproteins from Ganoderma lucidum "Prioritatile chimiei pentru o dezvoltare durabilă" PRIOCHEM XVIIth, Bucureşti, 27-29 Octombrie 2021	Naomi Tritean, Stefan-Ovidiu Dima, Anisoara Cimpean , Diana Constantinescu-Aruxandei, Florin Oancea	2021	0
80.	Optimization of enzyme production of Trichoderma atroviride using response surface methodology	Naomi Tritean, Ioana Bala, Diana Constantinescu-Aruxandei, Florin Oancea	2021	0
81.	Screening of antioxidant and PUFA production in Dunaliella salina by altering growth nutritional factors, lucrare prezentata in cadrul conferintei 21st International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2021	A. Vlaicu, A.C.N. Vintila, A. Radu, C.-E. Enascuta, E.E. Oprescu	2021	0
82.	Treatment of liquid digestate from anaerobic digestion by electrocoagulation-flocculation in batch mode, Simpozionul national NeXT-Chem III, 27-28.05.2021	G. Psenovschi, C. Neamtu, A. Vlaicu, A.-M. Galan, S. Velea	2021	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
83.	"Phase Changing Materials Based on PEG_{6000}-Silica Hybrids", 3rd International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering-EmergeMAT, Bucharest, Romania, 29-30 October 2020	C. I. Mihăescu, C. L. Nistor, C. Ninciuleanu, E. Alexandrescu, C. A. Nicolae, R. Gabor, C. Scomoroscenco, R. Ianchiş, C. Petcu	2020	0
84.	Setting and recovery of shape memory for new smart materials based on renewable polymers-Priochem XVII Bucureşti 27-29.oct.2021, Romania, MDPI Chem.Proc.2021	D. Dimonie, A. R. Gabor, R. Stoica, M. Ganciarov, T. Ion	2021	0
85.	Triple shape memory new materials based on renewable polymers designed for 4D printing Priochem XVII Bucureşti 27-29.oct.2021, Romania, MDPI Chem.Proc.2021	D. Dimonie, A. R. Gabor, R. Stoica, M. Ganciarov, T. Ion	2021	0
86.	Hybrid Inkjet-Pritable Paste for Screen-Printed Electrodes Simpozion international, Prioritatile Chimiei pentru o DezvoltareDurabila PRIOCHEM - editia XVII, 27- 29 Octombrie 2020	A.-L. Neagu, A.-M. Gavrila, P. Epure, B.-E. Stoica, I. E. Neblea, C. Zaharia, H. Iovu, T.-V. Iordache	2021	0
87.	The development of a MIP-based sensor for electrochemical detection International Scientific Conference "Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering - NanoBioMat 2021", 25-27 November 2021, Bucharest, Romania	E.-B. Stoica, I. E. Neblea, E. Alexandrescu, S.G. Burlacu, C. I. Mihaescu, A. Sarbu, T.-V. Iordache, A.-M. Gavrila	2021	0
88.	"Mathematical models applied to release profile and permeation study of Curcumin encapsulated in microemulsion", poster, 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON EMERGING TECHNOLOGIES IN MATERIALS ENGINEERING, 4-5 November 2021, Bucharest, Romania	C. Scomoroscenco, M. Teodorescu, S. G. Burlacu, I. C. Gifu, C. I. Mihaescu, C. Petcu, C. M. Ninciuleanu, R. Ianchis, C. L. Nistor, L. O. Cinteza	2021	0
89.	„Catalytic degradation of Direct Orange 26 using *Magnolia liliiflora* – one pot green synthesized silver nanoparticles" la International Conference on Applied Sciences – ICAS 2021, 12 – 14 Mai 2021, Hunedoara, Romania.	A. A. Sorescu, A Nuta, I. R. Suica-Bunghez, R. M. Ion, M Calin	2021	0
90.	"Silver vs. iron oxide nanoparticles: green synthesis, antimicrobial activity and catalytic degradation of bis-azoic dyes", Innovative Manufacturing Engineering&Energy International Conference – ImanEE 2021, 21 – 23 Octombrie 2021, Iasi, Romania	A.-A. Sorescu, A. Nuta, R.–M. Ion	2021	0
91.	„Flower-based eco-friendly synthesis of noble metallic nanoparticles: A comprehensive experimental study", International Symposium „The Environment and the Industry – SIMI 2021, 24 septembrie, Bucureşti, Romania	A.-A. Sorescu, A. Nuta, R.–M. Ion, I.–R. Suica–Bunghez, M. Calin	2021	0
92.	"Anthriscus sylvestris - mediated environmentally - friendly synthesis of silver and gold nanoparticles", 2nd International Electronic	A.-A. Sorescu, A. Nuta, R.–M. Ion	2021	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
	Conference on Applied Sciences, 15-31 Octombrie 2021			
93.	Conventional versus modern – novel materials in environmental depollution, "Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă", PRIOCHEM XVII, 27-29 Octombrie, 2021, 17/2021, 104	R.-I. Brazdis, A. M. Baroi, I. Fierascu, T. Fistos, R. C. Fierascu	2021	0
94.	Potential application of apatitic materials substituted with Co and Zn as antimicrobial treatment in the preservation of cultural heritage, "Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă", PRIOCHEM XVII, 27-29 Octombrie, 2021, 17/2021, 103	T. Fistos, R. I. Brazdis, A. M. Baroi, I. Fierascu, L.-M. Ditu, V. Raditoiu, R. C. Fierascu	2021	0
95.	Carbon nanomaterials from biomass wastes, The International Symposium "PRIOrities of CHEMistry for a sustainable development" PRIOCHEM XVIIth Edition, ICECHIM - Bucharest – ROMANIA October 27 - 29, 2021, Book of Abstracts no.17/2021, O13 p.30, ISSN 2601 - 419X and ISSN-L 2601 - 4181.	Ș.-O. Dima, G. Ispas, V. Rădițoiu, R.-C. Fierăscu, C.-A. Nicolae, B. Trică, F. Oancea	2021	0
96.	Nanostructured carbon adsorbents for water depollution, The International Symposium "PRIOrities of CHEMistry for a sustainable development" PRIOCHEM XVIIth Edition, ICECHIM - Bucharest – ROMANIA October 27 - 29, 2021, Book of Abstracts no.17/2021, O21 p.38, ISSN 2601 - 419X and ISSN-L 2601 - 4181.	Ș.-O. Dima, R.-C. Fierăscu, M. Raduly, V. Rădițoiu, R. Stoica, L. Capră, B. Trică	2021	0
97.	*Nanocomposite based electrosensitive platforms for nitrite and biogenic amines determination,* XVIIth Edition of the International Symposium "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development" Priochem, Bucharest, Romania, 27-29th October, 2021, Chemistry Proceedings MDPI	A.-M. Gurban, P. Epure, I. Raut, M. Calin, N. Radu, B. Trică, L. Jecu, E. Alexandrescu, M. Doni	2021	0
98.	Screening of bacterial strains active in microbial induced carbonate precipitation through ureolytic pathway, *Agriculture for Life. Life for Agriculture, 03 June 2021, Bucharest, Romania*	I. Răut, M. Călin, A.-M. Gurban, M. Doni, G. Vasilescu, E. Alexandrescu, N. Radu, L. Jecu	2021	0
99.	Plant growth promotion activity of keratinolytic cladosporium isolates growing on keratin wastes, *Agriculture for Life. Life for Agriculture, 03 June 2021, Bucharest, Romania*	M. Călin, I. Răut, A.-M. Gurban, M. Doni, N. Radu, G. Vasilescu, L. Jecu	2021	0
100.	Textile Coatings Based on Ginger Extracts with Antibacterial Activity, Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering – NanoBioMat, Bucharest, Romania.	G.C. Ispas, M.F. Raduly, V. Raditoiu, R. Stan, A. Raditoiu, V. Purcar, M. Constantin, C. Firinca	2021	0
101.	Silica-gentamicin nanohybrids obtained by microwave synthesis, International Congress of „Apollonia" University from Iasi, editia XXXI, Iasi, Romania.	V. Purcar, C. Nichita, A. Balan, V. Raditoiu, A. Raditoiu, S. Caprarescu, M. F. Raduly, R. Somoghi	2021	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
102.	Sol-gel synthesized silver-silica materials to obtain hybrid thin films on glass surfaces, 2nd Bucharest Polymer Conference, Universitatea Politehnica din Bucureşti, Romania	V. Purcar, R. Manea, V. Raditoiu, A. Raditoiu, F. M. Raduly, G. C. Ispas, C. A. Nicolae, M. Anastasescu, S. Caprarescu	2021	0
103.	Treatment of dairy wastewaters using Nannochloris sp. microalgae strain, PRIOCHEM XVII, 2021	A. Vintila, A. Vlaicu, M. Ciltea-Udrescu, L. Mirt, A.-M. Galan, A. Paulenco	2021	0
104.	*Stability of bioactive extracts from Porphyridium purpureum microalgae biomass under various stress factors*, PRIOCHEM XVII, 2021	A. Vlaicu, M. Ciltea-Udrescu, A. Vintila, G. Psenovschi, A. Paulenco, A.-M. Galan	2021	0
105.	Techno-funcţionality of protein hydrolysates from sweet lupine and hemp, Food Quality and Safety, Health and Nutrition Congress, 8-10 June, 2022, Ohrid, Macedonia	D. Pasarin, A.-I. Ghizdareanu, C. Matei	2022	0
106.	The influence of essential oils on the physical chemical and organoleptic properties of the acacia and linden honey, The International Conference of the University of Agronomic Sciences and Veterinary Medicine of Bucharest. Agruiculture for Life. Life for Agriculture. 2-4 iunie, USAMV 2022	D. Pasarin, A.-I. Ghizdareanu, C. Matei, A.-M. Dumitrascu	2022	0
107.	Effects of using whey modified growth medium on microalgal biomass growth and nutrient metabolism, PRIOCHEM XVIII, 2022	L. Mîrț, G. Pșenovschi, A. Vlaicu, A.C.N. Vintilă, G. Vasilievici	2022	0
108.	*Paecilomyces* and its importance in stimulating plant growth" autori, « Agriculture for Life, Life for Agriculture'" 2-4 iunie 2022, Bucharest, România, Book of abstracts Section 6: Biotechnology, P.IV.5, pp 154	M. Constantin, I. Răut, A.-M. Gurban, G. Vasilescu, C. Firinca, M. Doni, N. Radu, L. Jecu	2022	0
109.	Light effects on supernatant properties of *Trichoderma atroviride*, NeXT-Chem, 19-20 Mai 2022	V. Bînzari și colab.	2022	0
110.	Bioactive and cytocompatible polyphenols and peptides from spent *Pleurotus* substrate, NeXT-Chem, 19-20 Mai 2022, Bucureşti	N. Tritean și colab.	2022	0
111.	Evaluating naturally occuring fillers in sodium alginate for 3D bioprinting using a ternary mixture statistical model, NeXT-Chem, 19-20 Mai 2022, Bucureşti	A. Coulon și colab.	2022	0
112.	Analysis of Lavandula angustifolia compounds obtained by different extraction types by GC-MS technique, The 2nd International Electronic Conference on Biomolecules: Biomacromolecules and the Modern World Challenges: IECBM 2022 – Online Event, Beijing- China	Raluca Suica-Bunghez, Raluca-Madalina Senin, Stoica Rusandica	2022	0
113.	Silver-based silica hybrid films: synthesis, characterization, and antimicrobial activity, International Congress of "Apollonia" University	V. Purcar, V. Rădiţoiu, A. Rădițoiu, F. M. Raduly, M. Constantin, C. Firincă, R.	2022	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
	of Iasi, editia XXXII, 28 februarie-2 martie 2022, Iasi, România	Şomoghi, M. Anastasescu, S. Căprărescu		
114.	"One pot" synthesis of Ag-modified layered double hydroxides with potential antimicrobial properties, Simpozion Internațional Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM - ediția XVIII, 26 -28 Octombrie 2022, Bucureşti.	C. Rizescu, R.-M. Ion, S. Slamnoiu-Teodorescu, A. I. Gheboianu, I. Răut, M. Călin	2022	0
115.	Adsorption studies of ibuprofen and phenol from aqueous samples using phosphatic materials, Book of Abstracts - NeXT-Chem "Innovative Cross-Sectoral Technologies", No. 1, 2022, Abstracts of the works presented at NeXT-Chem: Innovative cross-sectoral technologies, IVth Edition, INCDCP ICECHIM, Bucharest – România, May 19-20, 2022, p.21	R. I. Brazdiș, S. Avramescu, I. Fierăscu, A.-M. Baroi, T. Fistoș, R. C. Fierăscu	2022	0
116.	Phosphatic Nanomaterials with High Performances for Organic Pollutants Adsorption., Virtual International Scientific Conference on "Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering" NanoBioMat 2022 – Summer Edition 22-24 June 2022, p. 99	R. I. Brazdis, S.-M. Avramescu, I. Fierascu, A. M. Baroi, T. Fistos, R. C. Fierascu	2022	0
117.	Wastewater Depollution Studies Using Hydroxyapatite-Based Adsorbents, 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sinaia, România - September 7 – 9, 2022	R. I. Matei (Brazdis), S. M. Avramescu, I. Fierascu, T. Fistos, A. Baroi, R.C. Fierascu	2022	0
118.	Agro-wastes – Opportunities and Perspectives in Development of a New Generation of Materials for Multidisciplinary Approaches, 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sinaia, România - September 7 – 9, 2022	A. M. Baroi, R. I. Matei (Brazdis), T. Fistos, R. C. Fierascu, L. M. Ditu, S. Avramescu, R. Somoghi I. Fierascu	2022	0
119.	Treatment of cultural heritage objects with phosphate materials with potential antimicrobial properties, National Chemistry Conference, Edition XXXVI, 05-07 October 2022, Calimanesti Caciulata, România	T. Fistos, R. I. Matei (Brazdis), A. M. Baroi, I. Fierascu, L.-M. Ditu, V. Raditoiu, R. C. Fierascu,	2022	0
120.	Carbon-calcium based bionanocatalyst for adsorption and decomposition of organic pollutants, The International Symposium "Priorities of CHEMistry for a sustainable development" - PRIOCHEM XVIIIth Edition October 26- 28, 2022, România, ISSN 2601 - 4181 and ISSN-L 2601 - 4181; p. 66.	Ș.-O. Dima, N. Tritean, L. Capră, R. Bunghez, R. Stoica, T. Fistos, R.-C. Fierăscu, C.-A. Nicolae, V. Rădițoiu, B. Trică, F. Oancea	2022	0
121.	Molecularly Imprinted Polymers for the Detection of Different Hazardous Analytes, 22nd Românian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering Sinaia, România - September 7 – 9, 2022 (Poster).	A.-M. Gavrila, A.-L. Neagu, P. Epure, A. Zaharia, C. Zaharia, H. Iovu, A. Sarbu, B.-E. Stoica, S.-V. Dolana, T.-V. Iordache	2022	0

Nr. crt.	Titlul articolului, Manifestarea ştiinţifică, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	An apariţie	Nr. citări ISI
122.	Detection Of Lipopolysaccharides from Multi-Drug Resistant Bacteria Using Modified Plastic Screen-Printed Carbon Electrodes, Simpozion international Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila PRIOCHEM - editia XVIII, 26-28 Octombrie 2022, Bucureşti, România (Prezentare Orala)	A.-L. Neagu, B.-E. Stoica, A.-M. Gavrila, T. V. Iordache, S. Dolana, A. Sarbu, T.r Sandu, H. Iovu, C. Zaharia, P. Epure	2022	0
123.	Molecularly imprinted surfaces doped with conductive polymers for Lipopolysaccharide recognition, Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering - NanoBioMat 2022 – Summer Edition, June 22-24, Bucureşti, România (Poster).	Ana-Lorena Neagu, Bianca-Elena Stoica, Ana-Mihaela Gavrila, Andreea Miron, Sorin Dolana, Andrei Sarbu, Horia Iovu, Tanta-Verona Iordache	2022	0
124.	Molecularly imprinted polymer based electrochemical sensor for ephedrine hydrochloride detection, Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering - NanoBioMat 2022, June 22-24, București, România (Poster).	S.-V. Dolana, E.-B. Stoica, T.-V. Iordache, A. Zaharia, A.-L. Chiriac, T. Sandu, A. Sârbu, A.-M. Gavrilă	2022	0
125.	Ephedrine Hydrochloride Detection Based On Mip Particles/Conductive Carbon Paste Modified Electrode, Simpozion international Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila PRIOCHEM - editia XVIII, 26- 28 Octombrie 2022, Bucureşti, România (Prezentare Orală)	E.-B. Stoica, S.-V. Dolana, T.-V. Iordache, A. Zaharia, A.-L. Chiriac, T. Sandu, A. Sârbu, A.-M. Gavrilă	2022	0
126.	The synthesis of novel polyssacharide based nanocomposite materials. The study of inorganic filler concentration, Virtual International Scientific Conference on “Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering” - NanoBioMat 2022 – Summer Edition, 22-24 June 2022 Bucharest.	R. Ianchiş, I. C. Gîfu, E. Alexandrescu, M.M. Marin, S. Burlacu, C. Mihaescu, C. L. Nistor, C. Petcu	2022	0
127.	CEEC-PCMS1, 1st Central and Eastern European Conference on Physical Chemistry and Materials Science, 26-30 July 2022, Split, Croaţia	C.-A. Nicolae, V. Rădiţoiu, A. R. Gabor, F. M. Raduly, Z. Vuluga, A. N. Frone	2022	0
128.	Evaluation of natural photodegradability of polymer bio-composites based on PLA/PBAT blends with agricultural by-products	C.-D. Uşurelu, D. M.Panaitescu, A. N. Frone, A. R. Gabor, C.–A. Nicolae, M. F. Raduly, M. Teodorescu	2022	0
129.	Simpozion international Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila PRIOCHEM - editia XVIII, 26- 28 Octombrie 2022, Bucureşti, România Properties of Recycled Polypropylene Composites with Aluminosilicate Industrial Waste	G.-M. Teodorescu, Z. Vuluga, A. Ioniţă, F. Oancea, J. Paceagiu, M. Ghiurea, C. A. Nicolae, R. A. Gabor	2022	0

4.2.3. Lucrări publicate în alte publicaţii relevante:

Nr.	Titlul articolului	Numele Jurnalului, Volumul, Pagina nr.	Nume Autor	Anul publicării

1.	Modelling of methylene blue dye adsorption on beech and fir wood sawdust as adsorbent support materials	Journal of Science and Arts, 3(48), pp. 675-686.	M.L. Udrea, R-M. Ion	2019
2.	Overview on the use of apatitic materials for environmental applications, Baroi,	Materials Today: Proceedings vol 19, Pag. 917-923	Baroi, A.M., Brazdis, R.I., Fistos, T., Fierascu, R.C.	2019
3.	Vegetable oil-based microemulsions with dermato-cosmetic applications	U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82, Iss. 2	C. Scomoroscenco, L. O. Cinteza, M. Teodorescu, I. C. Gifu, R. Ianchis, C. L. Nistor, C. Petcu, C. M. Ninciuleanu, E. Alexandrescu, C. I. Mihaescu	2020
4.	A versatile material of the XXIst century: apatitic compounds with multifunctional properties	Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society, Vol. 7, No. 1.	Fistos T, Baroi AM, Brazdis RI, Fierascu I, Chican IE, Fierascu RC	2020
5.	Effects of extracts from *Passiflora caerulea* leaves treated with a Trichoderma biostimulant consortium on lactic acid bacteria	Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies, Vol. XXV, No. 2	E. Uțoiu, I. Răut, F. Oancea	2021
6.	Capitol de carte:"Micro and nano structuring as method to enhance the functional properties of starch-based polymeric materials"	Cartea: „Starch -Evolution and Recent Advances" Editura: IntechOpen	D. Dimonie, M. Filipescu, M. Dragnea, N. Dragomir, A. Mustatea	2021
7.	Adsorption Processes Coupled with Photochemical Depollution of Waters Contaminated with Direct Orange-26 Azo Dye	The Scientific Bulletin of Valahia University Materials and Mechanics 18(18):33-37	Rodica-Mariana Ion, Lorena Iancu, Ramona Marina Grigorescu, Mădălina Elena David	2022

4.2.4. Studii, Rapoarte, Documente de fundamentare sau monitorizare care:
a) au stat la baza unor politici sau decizii publice:

Tip documet	Nr.total	Publicat în:
Hotărâre de Guvern	-	-
Lege	-	-
Ordin ministru	-	-
Decizie preşedinte	-	-
Standard	-	-
Altele *(se vor preciza)*	-	-

b) au contribuit la promovarea ştiinţei şi tehnologiei - evenimente de mediatizare a ştiinţei şi tehnologiei:

Tip eveniment	Nr. apariţii	Nume eveniment:
web-site	-	-
Emisiuni TV	-	-
Emisiuni radio	-	-
Presă scrisă/electronică	-	-
Cărţi	-	-
Reviste	-	-

Bloguri	-	-
Altele *(se vor preciza)*	-	-

4.3. Tehnologii, procedee, produse informatice, reţele, formule, metode şi altele asemenea:

Tip	Nr. Total	2019	2020	2021	2022
Tehnologii	26	-	6	10	10
Procedee	57	18	25	8	6
Produse informatice	-	-	-	-	-
Reţele	-	-	-	-	-
Formule	-	-	12	-	2
Metode	57	30	13	11	3
Altele asemenea :	*215*	*113*	*22*	*63*	*17*
-Produse	6	-	-	2	4
-Formulări/reţete/Compoziţii	198	107	20	60	11
-Protocoale de sinteză	11	6	2	1	2

Din care:

4.3.1 Propuneri de brevete de invenţie, certificate de înregistrare a desenelor şi modelelor industriale şi altele asemenea:

	Nr.propuneri brevete	Anul înregistrării	Autorul/Autorii	Numele propunerii de brevet
OSIM	1	2019	Radu Claudiu Fierascu, Irina Fierascu, Valentin Raditoiu	Adsorbent cu proprietăți magnetice pe bază de material apatitic pentru tratarea apelor impurificate cu compuși organici și anorganici și metoda de obținere a acestuia, A 2019-00380/ 25.06.2019
OSIM	2	2020	Oancea Florin, Constantinescu – Aruxandei Diana, Velea Sanda, Galan Ana Maria, Paulenco Anca	Procedeu de biosinteză a suspensiilor stabile de nanoparticule de seleniu, A 2020-00333/15.06.2020
OSIM	3	2020	Teodor Sandu, Andrei Sârbu, Anita-Laura Chiriac, Tanţa-Verona Iordache, Ana-Mihaela Gavrilă, Marinela Victoria Dumitru	Membrane polimerice bicomponente cu conţinut de pulberi de carbon şi procedeu de obţinere a acestora A 2020 -00267/18.05.2020
OSIM	4	2020	Stefan-Ovidiu Dima	Procedeu de obținere a unor biomateriale carbonice poroase nanostructurate pe bază de cărbune hidrotermal, biopolimeri și catalizatori metalici, cu rol adsorbant-catalitic pentru depoluarea apelor A 2020 -00835/16.12.2020
OSIM	5	2020	Raditoiu Valentin, Raditoiu Alina, Raduly Monica Florentina, Wagner Luminita Eugenia, Ispas	Materiale peliculogene hidrosolubile cu efect fotocatalitic la iradiere cu lumina naturala sau artificiala și procedeu de obtinere a acestora

			Georgiana Cornelia, Purcar Violeta, Manea Raluca	A 2020-00571/11.09.2020
OSIM	6	2020	Rodica Mariana Ion, Lorena Iancu, Ramona-Marina Grigorescu, Madalina-Elena David, Nelu Ion, Alexandrina Nuţă, Ana Alexandra Sorescu, Elena Ramona Andrei	Fotocatalizator cu activitate îmbunătăţită pentru degradarea coloranţilor textile, A2020-00757/19.11.2020
OSIM	7	2021	Constantinescu-Aruxandei Diana; Oancea Florin; Dimitriu Luminiţa; Bărbieru Otilia Gabriela; Deşliu-Avram Mălina; Bala Ioana; Tritean Naomi	Compoziţie sinergică pe bază de miere, procedeu de obţinere a acesteia şi procedeu de utilizare pentru produse dermatocosmetice
OSIM	8	2021	Oancea Florin; Constantinescu-Aruxandei Diana; Bărbieru Otilia Gabriela; Tritean Naomi	Hidrolizat de drojdie epuizată de la fabricarea berii, procedeu de utilizare a acestuia şi produse rezultate
OSIM	9	2021	Oancea Florin; Constantinescu-Aruxandei Diana; Dimitriu Luminiţa; Bala Ioana	Extract vegetal sinergic şi procedeu de obţinerE
OSIM	10	2021	Anca Paulenco, Ana-Maria Galan, Alin Cristian Nicolae Vintila, Alexandru Vlaicu, Sanda Velea	Procedeu de tratare a fluxurilor reziduale din industria lactatelor prin cultivare in regim mixotrof a tulpinii microalgale Nannochloris sp.
OSIM	11	2021	Dimonie Olga Doina Afina, Filipescu Mircea Ioan, Toma Ion, Gabor Augusta- Raluca	Compoziţie si procedeu pentru obtinerea unui compound polimeric cu proprietati functionale pentru regim dinamic si temeraturi negative
OSIM	12	2021	R.-M. Ion, L. Iancu, R. M.Grigorescu, M-E David, N. Ion, A. Nuta, A.A Sorescu, B.N Spucaciu	Fotocatalizator cu eficienţă ridicată îmbunătăţită cu agenţi reducători pentru degradarea coloranţilor textili.
OSIM	13	2022	Purcar Violeta, Rădiţoiu Valentin, Rădiţoiu Alina, Raduly Monica Florentina	Compoziţii hibride filmogene cu proprietăţi antireflexie şi de autocurăţare şi procedeu de obţinere, A 2022-0316/09.06.2022
OSIM	14	2022	Roxana Ioana Brazdis, Radu Claudiu Fierascu, Anda Maria Baroi, Irina Fierascu, Toma Fistos	Procedeu și material adsorbant pentru adsorbția poluanților organici din soluții apoase, A00123/2022
OSIM	15	2022	Nistor Cristina Lavinia, Mihăilescu Cătălin Ionuţ, Petcu Cristian, Ianchiş Raluca, Gîfu Ioana Cătălina, Alexandrescu Elvira	Procedeu de obținere a unui produs destinat stocării de energie termică, de tipul material compozit cu formă stabilizată, pe bază de PEG6000 - silice – nanotuburi de carbon, A2022-00629/ 13.10.2022
OSIM	16	2022	Ion Rodica Mariana, Ţierean Mircea Horia, Croitoru Cătălin, Munteanu Daniel, Iancu Lorena, Grigorescu Ramona, Marina Ion Nelu	Compoziţii de curăţare a suprafeţelor pictate şi procedeu de utilizare al acestora, A2022-00744/18.11.2022
EPO	-	-	-	-
USPTO	-	-	-	-

4.4. Structura de personal:

Personal CD (Nr.)	2019	2020	2021	2022
Total personal	110	181	174	161
Total personal CD	103	149	134	123
cu studii superioare	93	98	126	114
cu doctorat	54	63	73	65
doctoranzi	13	31	31	24

4.4.1 Lista personalului de cercetare care a participat la derularea Programului-nucleu:

Nr.	Nume şi prenume	Grad	Funcţia	Echivalent normă întreagă	Anul angajării	Nr. Ore lucrate/2019	Nr. Ore lucrate/2020	Nr. Ore lucrate/2021	Nr. Ore lucrate/2022
1.	Alexandrescu Elvira	CS III	CS III în SM	1	2015	633	660	0	781
2.	Andrei Ramona	ACS	ACS	1	2018	0	456	294	0
3.	Apostol Steluţa	CS III	CS III	1	1991	1.075	0	340	228
4.	Arsene Melania Liliana	CS I	CS I	1	1983	881	141	0	0
5.	Bacalum Fănica	CS I	CS I	1	1981	780	339	0	0
6.	Bala Ioana Alexandra	ACS/CS	ACS/CS în biotehnologie	1	2018	1.051	820	292	152
7.	Baltag Dragoş Sebastian	Tehnician	Tehnician Chimist	1	2021	0	0	0	1.720
8.	Baroi Anda-Maria	ACS/CS	ACS/CS	1	2018	0	117	953	1.125
9.	Bădescu Virgil- 8 Ore/Zi; 4ore/Zi	CS I	CS I	1; 1/2	1973	372	455	0	0
10.	Bădescu Alina	-	Economist	1	2008	153	0	0	0
11.	Bădilă Ştefania	ACS	ACS	1	2020	0	0	745	0
12.	Bărbieru Otilia-Gabriela	ACS	ACS	1	2018	0	397	242	0
13.	Berbec Marioara	Tehnician	Tehnician Tr.I	1	1991	1.163	1.048	1.098	971
14.	Bivolaru Andreea Mădălina	ACS	ACS	1	2022	0	0	0	432
15.	Bînzari Victoria	ACS	ACS	1	2021	0	0	634	212
16.	Bîrsan (Râpei) Valentina-Gabriela	ACS	ACS	1	2021	0	0	490	344
17.	Bomboş Mariana-Mihaela	CS II	CS II	1	1989	646	1.431	132	0
18.	Botez Răzvan Edward	CS	CS	1	2018	0	697	802	0
19.	Brettfeld (Mihăilă) Eliza Gabriela	ACS/CS	ACS/CS	1	2018	0	435	286	308
20.	Bujancă Ioneta-Codrina	CS III	CS III în TCM	1	2003	168	0	0	0
21.	Burcea Niculina Ioana	-	Economist	1	1993	150	0	0	0
22.	Burlacu Sabina Georgiana	CS	CS	1	2015	0	175	31	244
23.	Capră Luiza	CS/CS III	CS/CS III în Chimie	1	2007	1.002	1.004	735	466
24.	Cărăulaşu Monica	ACS	ACS	1	2020	0	0	819	0

Nr.	Nume şi prenume	Grad	Funcţia	Echivalent normă întreagă	Anul angajării	Nr. Ore lucrate/2019	Nr. Ore lucrate/2020	Nr. Ore lucrate/2021	Nr. Ore lucrate/2022
25.	Cheoafă Andreea Oana	ACS	ACS	1	2020	0	32	0	0
26.	Chican Irina-Elena	CS III	Şef Comp. Monit. Proiecte	1	2004	733	1.190	1.389	1.161
27.	Chiriac (Radu) Anita- Laura	CS II/CS I	CS II/CS I IN TCM	1	2007	659	0	0	940
28.	Chiulan Ioana- 8ore/Zi; 1ora/Zi	CS III	CS III IN TCM	1; 1/8	2013	340	107	0	0
29.	Cioacă Stelian	Tehnician	Tehnician Tr.I	1	1978	1.326	1.062	767	956
30.	Ciobanu Irina Genţiana	CS III	CS III	1	2004	0	955	0	0
31.	Ciobanu Teodora Livia	ACS	ACS	1	2021	0	0	0	647
32.	Ciucă Maria	ACS	ACS	1	2022	0	0	0	1.185
33.	Cîlţea-Udrescu Mihaela	ACS	ACS	1	2020	0	0	1.040	1.387
34.	Codreanu Ana - Maria- 8/4ore/Zi	ACS	ACS în Chimie	1;1/2	2019	0	1.542	150	0
35.	Coman Alina Elena	CS	CS	1	2018	0	412	526	0
36.	Constantin Andreea Ecaterina	ACS	ACS	1	2022	0	0	0	949
37.	Constantin (Călin) Mariana	CS III	CS III în Microbiolgie	1	2010	957	1.337	1.045	926
38.	Constantinescu-Aruxandei Diana	CS III/CS II	CS III/CS II	1	2016	148	374	59	10
39.	Corduneanu Gabriela	Tehnician	Tehnician Tr.I	1	1981	1.382	359	0	0
40.	Corobea Mihai-Cosmin	CS I	CS I în TCM	1	2002	842	884	931	473
41.	David (Grigore) Mădălina	CS	CS	1	2016	1.436	1.543	1.333	595
42.	Deaconu Marian	CS II	CS II	1	1986	767	1.237	571	611
43.	Deșliu-Avram Mălina	CS III	CS III în Chimie	1	2008	1.071	1.280	430	371
44.	Dima Ştefan-Ovidiu	CS I	CS I în TCM	1	2007	1.202	1.328	469	450
45.	Dimitriu Luminiţa	CS	CS	1	2018	0	427	107	135
46.	Dimonie Olga-Doina-Afina	CS I	Lider Echipă CD	1	1979	780	611	539	390
47.	Dina Rodica	Tehnician	Tehnician Tr.I	1	2008	685	1.017	913	733
48.	Dolană Sorin Viorel	ACS	ACS	1	2021	0	0	0	1.072
49.	Dominţeanu Eugen	Tehnician	Tehnician Tr.I	1	1969	1.095	0	0	0
50.	Doncea Sanda-Maria	CS II	CS II	1	1993	691	786	0	0

Nr.	Nume şi prenume	Grad	Funcţia	Echivalent normă întreagă	Anul angajării	Nr. Ore lucrate/2019	Nr. Ore lucrate/2020	Nr. Ore lucrate/2021	Nr. Ore lucrate/2022
51.	Doni Mihaela	CS I	Director General, Director Program Nucleu	1	1992	2	18	13	6
52.	Dragomir Laura-Nicoleta	ACS	ACS	1	2019	0	0	704	0
53.	Duldner Monica-Mirela	CS II	CS II	1	1985	1.069	1.200	913	0
54.	Duminică Maria	-	Contabil	1	1992	191	0	0	0
55.	Dumitru Marinela Victoria	CS	CS	1	2018	0	699	1.151	918
56.	Enăşcuţă Cristina-Emanuela	CS III/CS II	CS III/CS II în Chimie	1	2004	1.082	1.042	875	805
57.	Faraon Victor-Alexandru	ACS	ACS IN CHIMIE	1	2006	1.275	1.425	638	674
58.	Fierăscu Irina	CS I	CS I/Lider Echipă CD	1	2001	433	572	398	425
59.	Fierăscu Radu-Claudiu	CS I	Lider Echipă CD/ Director tehnic	1	2006	436	770	733	690
60.	Firincă Cristina	ACS	ACS	1	2018	0	0	4	815
61.	Filipescu Mircea-Ioan	ACS	ACS	1	2020	0	0	708	0
62.	Fistoş Toma	ACS/CS	ACS/CS	1	2018	0	117	955	1.124
63.	Frangu Octavian	CS I	CS I, Director tehnic/ Consilier	1	2012	0	509	0	0
64.	Frîncu Rodica - Mihaela	CS III	CS III, Director CTT	1	2017	0	593	524	639
65.	Florea Dorel	CS III	CS III	1	1989	1.131	1.159	0	0
66.	Frone Adriana-Nicoleta	CS II/CS I	CS II/CS I în TCM	1	2007	152	622	103	565
67.	Gabor Augusta-Raluca	CS III	CS III	1	1983	679	941	1.031	860
68.	Ganea Rodica- 4 Ore/Zi	CS III	CS III în TSA	1/2	2009	31	0	0	0
69.	Ganciarov Mihaela	CS III	Specialist în domeniul calităţii, CS III în Chimie	1	2004	752	1.413	847	562
70.	Gavrilă Ana-Mihaela	CS III/CS II	CS III/CS II în TCM	1	2013	668	1.015	1.052	972
71.	Gălan Ana-Maria- 8/4/2 Ore/Zi	CS III	CS III în Chimie	1;1/2; 1/4	2012	1.062	1.235	783	541
72.	Gheorghe Denisa-Ioana	ACS	ACS	1	2020	0	0	419	162
73.	Ghimiş Simona Bianca- 4/8 Ore/Zi	CS/CS III	CS/CS III în CHIMIE	1/2;1	2008	393	1.321	1.061	1.278
74.	Ghioca Paul-Niculae- 4/2 Ore/Zi	CS I	CS I	1;1/2; 1/4	1977	394	298	40	0

Nr.	Nume şi prenume	Grad	Funcţia	Echivalent normă întreagă	Anul angajării	Nr. Ore lucrate/2019	Nr. Ore lucrate/2020	Nr. Ore lucrate/2021	Nr. Ore lucrate/2022
75.	Ghiurea Marius	CS III	CS III în SM	1	2005	1.171	1.234	230	306
76.	Ghizdăreanu Andra-Ionela	ACS	ACS	1	2021	0	0	0	159
77.	Gîfu Ioana Cătălina	CS III	CS	1	2017	116	0	193	604
78.	Gîrbaciu Beatrice- 2 Ore/Zi	Tehnician	Tehnician Tr. I	1/4	2018	269	0	0	0
79.	Grigorescu Ramona-Marina	CS III/CS II	CS III/CS II în TCM	1	2008	1.170	1.298	1.227	1.460
80.	Grosu Elena	CS II	CS II, Manager inovare	1	2019	0	1.079	0	0
81.	Gurban Ana-Maria	CS III/CS II	CS III/CS II în Biochimie	1	2017	1.057	1.444	630	673
82.	Hosu Ioana Silvia	CS	CS	1	2013	0	800	298	478
83.	Ianchiş Raluca	CS I	CS I în TCM	1	2004	543	786	729	782
84.	Iancu Lorena	CS III	CS III în TCM	1	2002	1.336	1.474	1.348	1.500
85.	Ilie Liliana	-	Şef Serviciu Contabilitate	1	1988	96	0	0	0
86.	Ion Rodica-Mariana	CS I	Lider Echipă CD	1	1984	477	949	332	719
87.	Ion Nelu	-	Specialist Inovare	1	2010	234	557	315	575
88.	Ioniţă (Afilipoaei) Andreea	ACS	ACS	1	2020	0	0	1.094	820
89.	Iordache Tanţa-Verona	CS II/CS I	Lider Echipă CD	1	2008	465	1.011	871	985
90.	Iordăchescu Antoaneta	Sing.	Subinginer	1	1978	1.091	1.113	1.207	0
91.	Iorga Michaela-Doina	CS III	CS III în Chimie	1	1977	298	0	0	0
92.	Ispas Georgiana	ACS	ACS	1	2018	0	383	882	0
93.	Ivan Alexandrina	Ing.	responsabil CTE in cercetare-proiectare	1	2019	0	0	320	0
94.	Ivan Georgeta-Ramona	CS/CS III	CS/CS III în Chimie	1/2; 1	2004	549	1.149	191	0
95.	Jecu Maria-Luiza	CS I	Lider Echipă CD	1	1982	532	1.134	814	845
96.	Ladaniuc Magdalena	CS III	CS III	1	1993	0	0	0	386
97.	Lambă Elena Mirela	ACS	ACS	1	2022	0	0	0	96
98.	Lupu Carmen - 8/6 Ore/Zi	CS I	CS I	1;1/1,333	2019	0	1.192	704	311
99.	Manea Raluca	ACS	ACS	1	2018	0	383	352	0
100.	Manolache Mihaela	CS I	Director calitate, CS I	1	2016	0	1.261	0	0

Nr.	Nume şi prenume	Grad	Funcţia	Echivalent normă întreagă	Anul angajării	Nr. Ore lucrate/2019	Nr. Ore lucrate/2020	Nr. Ore lucrate/2021	Nr. Ore lucrate/2022
101.	Marin Cătălina - Daniela	Ing.	Ing.	1	1992	0	1.560	1.292	1.140
102.	Marin Elena	Tehnician	Tehnician Tr.I	1	1983	1.323	532	0	0
103.	Marin Laurenţiu	CS II	CS II	1	1982	920	1.273	1.051	1.078
104.	Marinaş (Mocanu) Cristina Ioana	CS	CS	1	2019	0	525	0	0
105.	Marinescu Elena	Tehnician	Tehnician Tr.II	1	1993	1.394	1.373	516	200
106.	Matei Cătălin Bogdan	ACS	ACS în Ecologie şi PM	1	2014	1.107	541	76	292
107.	Matei (Brazdiş) Roxana-Ioana	ACS/CS	ACS/CS	1	2018	0	117	952	1.125
108.	Mihăescu Cătălin Ionuţ	ACS/CS	ACS/CS	1	2018	0	291	717	624
109.	Mincă Ilie-Iulian	CS III	CS III în Chimie	1	2007	85	0	0	0
110.	Minea Diana-Alexandra	ACS	ACS	1	2018	0	0	1.141	0
111.	Miron Andreea	CS	CS	1	2018	0	609	1.151	991
112.	Mîrţ Andreea-Luiza	ACS	ACS	1	2020	0	0	1.455	1.100
113.	Mocanu Stefan	Tehn. Echip.	Tehn. Echip.	1	2019	0	1.185	570	0
114.	Neagu (Ciurlică) Ana Lorena	CS	CS	1	2018	0	615	1.144	918
115.	Neamţu Constantin - 4/8 Ore/Zi	CS II	CS II	1/2;1	1990	658	1.222	1.163	1.281
116.	Neblea Iulia Elena	ACS	ACS	1	2020	0	433	1.228	903
117.	Neda Delioara	Tehnician	Tehnician	1	1990	921	0	328	0
118.	Negoi (Bercaru) Alina Elena	CS	CS	1	2019	0	64	0	0
119.	Nicolae Carmen Valentina	ACS	ACS în Biotehnologie	1	2018	978	20	0	0
120.	Nicolae Cristian-Andi	CS I	CS I	1	1983	617	1.080	806	803
121.	Ninciuleanu Claudia Mihaela	ACS/CS	ACS/CS	1	2017	704	455	667	202
122.	Nistor Cristina-Lavinia	CS I	CS I în TCM	1	2003	521	689	706	660
123.	Nuţă Alexandrina- 8/4 Ore/Zi	CS I	CS I	1; 1/2	1984	783	776	418	0
124.	Oancea Florin	CS I	Director ştiinţific, Lider Echipă CD	1	2011	75	129	0	0
125.	Oporan Andreea	ACS	ACS	1	2020	0	488	1.006	0
126.	Oprea Mădălina	ACS	ACS	1	2018	0	8	0	0

Nr.	Nume şi prenume	Grad	Funcţia	Echivalent normă întreagă	Anul angajării	Nr. Ore lucrate/2019	Nr. Ore lucrate/2020	Nr. Ore lucrate/2021	Nr. Ore lucrate/2022
127.	Oprică Gabriela Mădălina	ACS	ACS	1	2022	0	0	0	608
128.	Panaitescu Denis-Mihaela	CS I	CS I in TCM	1	1982	501	971	787	618
129.	Paulenco Anca - 8/2 Ore/Zi	CS/CS III	CS/CS III	1; 1/8	2017	1.115	1.249	1.410	820
130.	Pădureţu Carla-Cezarina	ACS	ACS	1	2020	0	0	923	0
131.	Păsărin Diana-Georgiana	CS III	CS III în Biologie	1	2001	100	237	94	4
132.	Petcu Cristian	CS II	Lider Echipă CD	1	1991	494	913	749	706
133.	Petrescu Ileana	Tehnician	Tehnician Tr.I	1	2008	686	0	0	0
134.	Pîrvu Andreea Maria	ACS	ACS	1	2020	0	488	1.239	577
135.	Popa Ana-Diana	ACS	ACS	1	2020	0	0	1.390	970
136.	Popa Daria-Gabriela	CS	CS	1	2020	0	0	351	152
137.	Popa Marius	ACS	ACS	1	2020	0	470	902	0
138.	Popescu Mariana	CS II	CS II	1	1985	1.390	579	0	0
139.	Preda Daniel	ACS	ACS	1	2019	0	457	462	0
140.	Pricope Diana	ACS	ACS	1	2022	0	0	0	308
141.	Pşenovschi Grigore	ACS	ACS	1	2019	0	47	1.464	1.767
142.	Purcar Violeta	CS I	CS I în TCM	1	2005	942	997	1.087	965
143.	Rădiţoiu Alina	CS II	CS II în TSO	1	1992	904	1.036	957	895
144.	Rădiţoiu Valentin	CS I	Lider Echipă CD	1	1992	704	1.089	892	795
145.	Radu Adrian	CS III	CS III în TSO	1	1990	1.098	1.527	359	0
146.	Radu Dorian	Tehnician	Tehnician Tr.I	1	1988	853	1.517	1.190	1.082
147.	Radu Elena	CS III	CS III în Chimie	1	1985	1.035	1.443	188	0
148.	Radu Elena Ruxandra	ACS	ACS în TCM	1	2018	265	1.121	1.028	0
149.	Radu Mihail	CS I	CS I	1	1978	0	0	388	0
150.	Radu Nicoleta	CS I	CS I în Biotehnologie	1	2001	630	1.234	824	755
151.	Raduly Florentina Monica	CS III	CS III în Chimie	1	2009	1.120	1.280	649	812
152.	Răut Iuliana	CS III	CS III în Biologie	1	2008	713	1.119	997	856
153.	Rizescu Claudiu-Eduard	ACS	ACS	1	2020	0	0	1.608	1.518

Nr.	Nume şi prenume	Grad	Funcţia	Echivalent normă întreagă	Anul angajării	Nr. Ore lucrate/2019	Nr. Ore lucrate/2020	Nr. Ore lucrate/2021	Nr. Ore lucrate/2022
154.	Roman Corina	CS	CS	1	2021	0	0	843	1.006
155.	Rovinaru Camelia	CS III	CS III în Biologie	1	1981	26	214	0	0
156.	Sandu Teodor	CS III/CS II	CS III/CS II în TCM	1	2011	599	994	1.060	927
157.	Sârbu Andrei	CS I	Lider Echipă CD	1	1972	1.074	757	0	0
158.	Scomoroşcenco Cristina	ACS/CS	ACS/CS	1	2018	0	263	727	173
159.	Senin Raluca-Mădălina	CS/CS III	CS/CS III în Chimie	1	2006	1.036	1.053	632	465
160.	Simion Maria- 4 Ore/Zi	T II	Tehnician Tr.II	1/2	1982	773	726	650	532
161.	Sîrbu (Oprescu) Elena-Emilia - 8/4Ore/Zi	CS III/CS II	CS III/CS II în Chimie	1;1/2	2007	271	559	430	422
162.	Sorescu Ana-Alexandra	CS III	CS III în TSO	1	2007	1.190	1.466	1.206	1.116
163.	Spurcaciu Bogdan-Norocel	CS II	CS II	1	1982	910	1.345	1.063	582
164.	Stan Grigore Mihăiţă	ACS	ACS	1	2019	0	124	126	292
165.	Stănescu-Vătău Daniel- Mihai	Economist	Economist în economie generală	1	2020	0	0	147	28
166.	Stoica Elena Bianca	CS/CS III	CS/CS III în TCM	1	2016	497	1.140	639	977
167.	Stoica Rusăndica	CS II	CS II / Lider Echipă CD	1	2001	0	0	1.118	391
168.	Stoian Giuseppe Ştefan - 8/4 Ore/ Zi	ACS	ACS în chimie	1; 1/2	2019	0	1.537	0	0
169.	Şomoghi Raluca- 8/4 Ore/ Zi	CS II	CS II în TCM	1; 1/2	2004	747	1.604	660	228
170.	Şovar Daniela	-	Economist	1	1990	140	0	0	0
171.	Şuică-Bunghez Raluca Ioana	CS II	CS II in SM	1	2008	268	1.005	944	617
172.	Tănase Maria Antonia	CS	CS	1	2022	0	0	0	176
173.	Teodorescu George - Mihail	ACS/CS	ACS/CS	1	2018	0	47	1.052	714
174.	Toma Ion- 2/4 Ore/Zi	Tehnician	Tehnician Tr.I	1/4;1/2	2018	281	184	0	0
175.	Trică Bogdan	CS/CS III	CS/CS III în SM	1	2015	797	1.350	514	646
176.	Tritean Naomi	CS	CS	1	2018	0	330	254	42
177.	Tudor (Popa) Ioana	CS	CS	1	2020	0	0	534	275
178.	Ţocu Claudiu-Ionuţ	Tehnician	Tehnician	1	2021	0	0	287	360
179.	Udrea Mihaela-Luminiţa	ACS	ACS	1	2018	0	0	1.123	0

Nr.	Nume şi prenume	Grad	Funcţia	Echivalent normă întreagă	Anul angajării	Nr. Ore lucrate/2019	Nr. Ore lucrate/2020	Nr. Ore lucrate/2021	Nr. Ore lucrate/2022
180.	Uşurelu Cătălina Diana	ACS	ACS	1	2022	0	0	0	175
181.	Varachiu Nicolae	CS II	Manager inovare	1	2022	0	0	0	168
182.	Vasile Dan-Adrian	ACS	ACS	1	2020	0	0	1.652	1.115
183.	Vasilescu-Panea Gelu	CS II	CS II	1	1981	329	0	0	0
184.	Vasilievici Gabriel	CS III/CS II	CS III/CS II în TCM/Lider Echipă CD	1	1999	694	1.263	1.043	885
185.	Vărăşteanu Dana-Simona	CS III	CS III	1	1988	986	1.331	0	0
186.	Velea Sanda	CS I	Lider Echipă CD/CS I	1	1971	686	713	0	0
187.	Vincze Irisz	ACS	ACS	1	2021	0	0	560	1.503
188.	Vintilă Alin Cristian Nicolae	CS	CS	1	2018	0	47	1.422	1.600
189.	Vlaicu Alexandru	CS	CS	1	2018	0	47	1.217	1.417
190.	Vuluga Zina	CS I	Lider Echipă CD	1	1983	731	1.040	772	600
191.	Wagner Luminiţa-Eugenia- 2Ore/Zi	CS I	CS I	1/4	1974	220	330	155	0
192.	Zaharia Anamaria	CS III/CS I	CS III/CS I IN TCM	1	2008	349	0	248	947
193.	Zamfir Lucian Gabriel	ACS	ACS	1	2021	0	0	0	624
194.	Zamfiropol - Cristea Valentin	-	Manager Ec. Proiecte	1	2016	580	697	0	0
195.	Zauleţ Ionuţ Octavian	ACS	ACS	1	2020	0	0	1.669	1.464

** Se vor specifica numărul de ore lucrate în fiecare dintre anii de derulare ai Programului Nucleu, prin inserarea de coloane*

4.5. Infrastructuri de cercetare rezultate din derularea programului-nucleu. Obiecte fizice şi produse realizate în cadrul derulării programului; colecţii şi baze de date conţinând înregistrări analogice sau digitale, izvoare istorice, eşantioane, specimene, fotografii, observaţii, roci, fosile şi altele asemenea, împreună cu informaţiile necesare arhivării, regăsirii şi precizării contextului în care au fost obţinute:

Nr.	Nume infrastructură/obiect/bază de date...	Data achiziţiei	Valoarea achiziţiei (lei)	Sursa finanţării	Valoarea finanţării infrastructurii din bugetul Progr. Nucleu	Nr. Ore-om de utilizare a infrastructurii pentru Programul-nucleu
1.	Sistem de ultrafiltrare tangențială ÄKTA flux S, cod 29-0384-37	12.03.2019	70.000,00	PN 19.23.01.01	70.000,00	2.772
2.	Aparat semiautomat pentru aplicarea prin pulverizare – CAMAG Linomat 5 (pentru cromatografie în strat subțire de înalt randament (HPTLC))	05.06.2019	39.151,06	PN 19.23.01.01	39.151,06	2.268
3.	Aparat automat pentru eluția plăcilor TLC/HPTLC + modul de control al umidității	05.06.2019	62.348,94	PN 19.23.01.01	62.348,94	2.268
4.	Fotosistem multiparametru CAMAG TLC	23.09.2019	92.820	PN 19.23.01.01 PN 19.23.01.02 PN 19.23.01.03 -ERA.NET-Facce Surplus, 43/2018 Debut	91.463,76	2.268
5.	Software CAMAG HPTLC	23.09.2019	8.330	PN 19.23.01.01	8.330	2.268
6.	Fotocolorimetru şi pH-metru (inclusiv kit reactivi)	11.09.2019	15.498,56	PN 19.23.01.02	15.498,56	860
7.	Digestor pentru fotocolorimetru portare cu accesorii - model ECO 6	11.09.2019	5.573,96	PN 19.23.01.02	5.573,96	516
8.	Analizor pentru determinarea ingredientelor active	11.09.2019	20.034,72	PN 19.23.01.03	20.034,72	2.268
9.	Spectrometru în infraroşu transformata Fourier (FT-IR) Nicolet Summit Pro	16.08.2019	153.510	Proiect TE 123/2018 BACTERIOSENS PN.19.23.02.01 (Etapa 2 –Faza 3 şi Etapa 3 – Faza 4)	111.000	160
10.	Tensiometru automat model K100	21.11.2019	178.500	PN.19.23.02.01	178.500	172
11.	Agitator digital ULTRA-TURRAX	30.08.2019	8.999,97	PN 19.23.02.03	8.999,97	590
12.	Reactor 5524 – Reactor Parr	17.10.2019	109.989,69	PN 19.23.03.01	109.989,69	2.205
13.	VANTA WORKSTATION EU	26.09.2019	17.533,82	PN 19.23.03.01	17.533,82	2.030
14.	Sistem de digestive cu microunde Ethos Easy	28.10.2019	107.999,64	PN 19.23.03.01	107.999,64	2.124
15.	BOV-30V Etuva vid BIOBASE BOV-30V, 25 litri	11.11.2019	4.102,12	PN 19.23.03.01	4.102,12	2.100

Nr.	Nume infrastructură/obiect/bază de date...	Data achiziţiei	Valoarea achiziţiei (lei)	Sursa finanţării	Valoarea finanţării infrastructurii din bugetul Progr. Nucleu	Nr. Ore-om de utilizare a infrastructurii pentru Programul-nucleu
16.	Spectrofotometru UV-Vis în picătură	29.10.2019	52.000	PN 19.23.03.02	52.000	2.640
17.	Imprimantă 3D Gembird	11.04.2020	5.100,01	PN 19.23.02.01	5.100,01	32
18.	Microscop Leica DM1000LED	04.06.2020	20.000	PN 19.23.01.01	20.000	1.932
19.	Camera spectrală InnoSpec	25.11.2020	83.999,99	PN.19.23.03.01	83.999,99	70
20.	Sistem de separare cromatografica preparativă şi de concentrare a compuşilor bioactivi	27.07.2021	194.803,00	PN 19.23.01.01	147.000,00	504
21.	Sistem cultivare organisme fotosintetizate	08.09.2021	85.957,12	PN 19.23.01.01	58.866,92	1.344
22.	Sistem integrat pt.monitorizarea reacţiei în lanţ în timp real a polimerazei (REAL TIME PCR)	14.09.2021	119.000,00	PN 19.23.01.01	81.133,08	336
23.	Sistem electroforeză cu detector matrice de diode	02.12.2021	235.025,01	PN 19.23.01.01	85.000	378
24.	Echipament pentru determinarea activității apei	12.04.2022	72.729,00	PN 19.23.01.01	72.729,00	420
25.	Agitator cu incubator înalt şi termostat	05.04.2022	32.751,18	PN 19.23.01.01	32.751,18	756
26.	Sistem cultivare plante	10.06.2022	144.174,00	PN 19.23.01.01	144.174,00	120
27.	Analizor elemental FlashSmart C,H,N,S,O	30.08.2022	319.855,34	PN 19.23.01.01, PN 19.23.03.01	319.855,34	250
28.	Echipament pentru determinarea dimensiunii nanoparticulelor și a potențialului zeta	29.11.2022	281.166,06	PN 19.23.01.01 - 107PCE/2021	8.805,00	42
29.	Echipament de depuneri în vid de straturi conductoare metalice sau de carbon (Sputter Coater)	18.05.2022	140.812,70	PN 19.23.02.01	140.812,70	92
30.	Reactorul de sinteză chimică în câmp de microunde	17.11.2022	172.252,50	PN 19.23.02.01, PN 19.23.03.01, Contract direct prestari servicii de cercetare	120.000,00	67
31.	Sistemul digital de fluorescență multicoloră și imagistică în câmp luminos	19.10.2022	122.944,85	PN 19.23.02.01 – 635PED/2022	102.132,00	110

5. Rezultatele Programului-nucleu au fundamentat alte lucrări de cercetare:

	Nr.	Tip
Proiecte internaţionale	18	ERA-NET ; M-ERA.NET; COST; ERA-NET COFUND; Orizont 2020; EUREKA
Proiecte naţionale	59	PNCDI III: PD ; TE ; PED; PTE; PNRR-III-C9-2022 – I5

6. Rezultate transferate în vederea aplicării :

Tip rezultat	Instituţia beneficiară (nume instituţie)	Efecte socio-economice la utilizator
PN 19.23.01.01 – Produs (Compoziţie sinergică de extract din tescovină de struguri), Procedeu de obţinere	SC Nirvana Srl Batoș (transfer prin proiect de transfer tehnologic POR)	Creştrea cifrei de afaceri cu 24% în următorii 3 ani Reducerea impactului asupra mediului
PN 19.23.01.01 - Produs (ferilizant foliar cu biostimulanți pe bază de pereți celulari de drojdie), Procedeu de obținere	SC Agsira Srl Işalnița (transfer prin proiect de transfer tehnologice PN3)	Creşterea cifrei de afaceri cu 18% în următorii 3 ani
PN 19.23.01.01 - Procedeu (Desulfurare prin piroliza catalitică a pudretei de cauciuc în vederea modificării bitumului rutier)	SC Attica Chemicals Srl Râmnicu-Vâlcea	Creşterea cifrei de afaceri cu 12% în următorii 3 ani

7. Alte rezultate*: .... (a se specifica, dacă este cazul).*

PN 19.23.01.01 Platforma integrata pentru valorificarea inteligenta a biomasei -SMART-Bi

Realizarea unei colecţii de fungi keratinolitici care completează Colecţia de Microorganisme a INCDCP-ICECHIM**.**

PN 19.23.03.01 Nanotehnologii cu aplicatii in monitorizarea si protectia mediului (Nano-Env)

- ✓ **Premiere brevet de invenţie:** CBI A00380/2019 - *Adsorbent with magnetic properties based on apatitic material for treatment of impurified waters with organic and inorganic compounds and method of obtaining it* - Ist international exhibition InventCor 17-19.12.2020 – Deva – *diplomă și medalie de aur*.
- ✓ **Premiere brevet de invenţie:** RO2020 00571A/2020-09-11 - Valentin Rădițoiu, Alina Rădițoiu, Florentina Monica Raduly, Luminița Eugenia Wagner, Georgiana Cornelia Ispas, Violeta Purcar, Raluca Manea, *Water-soluble film-forming materials with photocatalytic effect on irradiation with natural or artificial light and process for obtaining them*:
  - Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT 2022 - EDIȚIA XX, 26 - 28 octombrie 2022 Cluj-Napoca, România
  - Medalia de aur: Inventics International Conference The 26th edition 23rd June – 24th June 2022, Iași, România
- ✓ **Premiere brevet de invenţie:** A00380/2019 - *Adsorbent cu proprietăți magnetice pe bază de material apatitic pentru tratarea apelor impurificate cu compuși organici și anorganici și metoda de obținere a acestuia*, Radu Claudiu Fierăscu, Irina Fierăscu, Valentin Rădițoiu:
  - *Infoinvent 2019, Chişinău*:
    - Certificate of recognition – Special Prize; Science, Education and Technology PLATFORM
    - Diplomă și Medalia de Bronz din partea Salonului INFOINVENT *Chişinău* 2019
    - Trofeu și Diplomă, Universitatea Politehnica Bucureşti

- Certificate of recognition and Gold Medal, Centrul Național de Cercetări Științifice pentru Siguranța Alimentară – Universitatea Politehnica Bucureşti
- Certificate for Contribution to Innovation, Association of Portuguese Inventor's Innovator's & Creatives
- Diploma – Premiu Special, Agenția Națională pentru Sănătate Publică, a Ministerului Sănătății și Protecției Sociale al Republicii Moldova
- Diploma de Excelență și Medalie de Aur, USAMV Bucureşti

- *Euroinvent, Iaşi 2020*:
  - Medalie aur - Salon Euroinvent 2020
  - Diploma și medalie Politehnica Bucureşti
  - Certificate of recognition (cupa) Science, Education, Technology Platform
  - Diploma și medalie aur, USAMV Bucureşti
- *Inventica Iaşi, 2020*: Diploma de onoare și medalie din partea Salonului
- *Proinvent 2020, Cluj-Napoca*: Diploma de excelență și medalia de aur din partea Salonului

✓ **Premiere brevet de inventie:** *A00123/2022 - Procedeu și material adsorbant pentru adsorbția poluanților organici din soluții apoase*, Roxana Ioana Brazdiș, Radu Claudiu Fierăscu, Anda Maria Baroi, Irina Fierăscu, Toma Fistoș

- *Participare la Euroinvent 26-28 mai 2022, Iași*
  - Diploma și Medalie de Aur din partea Salonului
  - Innovation Award – UMF Bucureşti
- *Participare Inventica 22-24 iunie 2022, Iași*
  - Diploma și medalie de aur din partea Salonului
  - Diploma de Excelență cu Mențiune specială - Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie "Nicolae Testemitanu" din Republica Moldova
  - Excellence Innovation Award – Universitatea Politehnica Bucureşti
- *Participare The 7th International Invention Innovation Competition* în Canada, iCAN 2022 (https://www.tisias.org/ican-2022.html) (rezultate preliminare)
  - CANADIAN SPECIAL AWARD Toronto International Society of Innovation & Advanced Skills (TISIAS)

✓ În cadrul Simpozionului Internațional PRIOCHEM ediția 2020, echipa de implementare a proiectului a organizat workshop-ul cu tema „Aplicații ale nanomaterialelor în monitorizarea și protecția mediului" la care au participat 19 cercetători interesați de probleme de protecția mediului.

✓ Tehnologia dezvoltată în cadrul proiectului a fost propusă spre transfer tehnologic în cadrul competiției Transfer la operatorul economic (PTE - PN-III-P2-2.1-PTE-2021), prin propunerea de proiect *Tehnologie integrată pentru eliminarea avansată a metalelor grele și arseniului din matrici complexe utilizând nanomateriale adsorbante* (PN-III-P2-2.1-PTE-2021-0309), Coordonator ICPE Bistrița S.A., parteneri: ICECHIM Bucureşti, Universitatea din Bucureşti, Aquatim S.A.

8. <u>Aprecieri asupra derulării programului şi propuneri:</u>

Derularea eficientă a Programului Nucleu s-a realizat printr-un efort ştiinţific susţinut, care a condus la realizarea, la un nivel ridicat de performanţă, de cercetări şi studii experimentale în domeniul chimiei şi petrochimiei, contribuind la creşterea eficienţei şi competitivităţii economice, precum şi la asigurarea unei dezvoltări durabile în plan economic şi social.

S-au obținut rezultate care au fost prezentate la **manifestări ştiinţifice** (simpozioane, congrese, conferinţe etc.) de specialitate iar rezultatele cu grad de originalitate au constituit obiectul unor **articole** trimise spre publicare unor reviste de specialitate, unele fiind deja publicate.

Garanţia unui nivel superior al lucrărilor de cercetare din cadrul Programului Nucleu al INCDCP-ICECHIM este exprimată şi de valorificarea potenţialului de **resurse umane**, la realizarea obiectivelor participând şi **tineri doctoranzi**.

Din analiza stadiului de realizare a obiectivelor temelor componente ale Programului Nucleu pentru anul 2022, rezultă că prin lucrările de cercetare derulate s-au obținut rezultate ce corespund celor propuse la inițierea acestui Program, din cele nouă proiecte finanţate pe parcursul derulării Programului PN 19.23, patru dintre acestea fiind finanţate integral și finalizate cu rezultate competitive, orientate către nevoile actuale ale economiei și societăţii.

DIRECTOR GENERAL,	**DIRECTOR DE PROGRAM,**	**DIRECTOR ECONOMIC,**
Dr. Biochim. Mihaela DONI	*Dr. Biochim. Mihaela DONI*	*Ec. Magda – Aura CANTACUZ*