



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00565**

(22) Data de depozit: **16/09/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2024 BOPI nr. **3/2024**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41A,
IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **BUCĂTARIU FLORIN, STR.DECEBAL,
NR. 14, BL.B3, SC.B, AP.1, IAȘI, IS, RO;**

• **ZAHARIA MARIUS-MIHAI, STR.BUTNARI,
NR. 7, BL.B5-2, SC.B, ET.2, AP.3, IAȘI, IS,
RO;**
• **MIHAI MARCELA, ȘOS.NAȚIONALĂ,
NR. 180, BL.A3, SC.E, ET.2, AP.9, IAȘI, IS,
RO;**
• **TEODOSIU CARMEN,
FUNDACUL CAMIL RESSU, NR.10, IAȘI, IS,
RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI COMPOZIT DE TIP
MIEZ/ÎNVELIȘ PE BAZĂ DE NISIP ȘI COMPLECȘI
POLIELECTROLITICI NESTOECHIOMETRICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit utilizat ca adsorbant în tratarea apelor poluate. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: depunere a complexului de polielectroliti polietilenimină (PEI)/poli(acid acrilic) (PAA) pe suprafața particulelor de nisip fracția F70 având un diametru mediu de 100 μm, stabilizare a stratului polielectrolitic depus pe particule de nisip F70 prin reticularea chimică a

lanțurilor de PEI cu aldehydă glutarică, extracția PAA din învelișul organic reticulat în mediu puternic bazic, rezultând un material compozit de tip microparticule de nisip F70/PEI cu aproximativ 2,5% înveliș organic PEI și PAA.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2022 00 565
Data depozit 16-09-2022

RO 138011 A2

45

**PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI COMPOZIT DE TIP MIEZ/ÎNVELIȘ PE
BAZĂ DE NISIP ȘI COMPLECȘI POLIELECTROLITICI
NESTOECHIOMETRICI**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit de tip miez/inveliș prin combinarea rapidă a particulelor de nisip, folosite ca miez, și a unor amestecuri nestoechiometrice de poli(etilenimină) și poli(acid acrilic), folosite ca înveliș, pentru dezvoltarea unui material compozit ieftin, ce poate fi utilizat ca adsorbant în tratare/epurarea apelor contaminate sau poluate.

Creșterea producției de bunuri la nivel mondial a dus la eliberarea în mediu (în special în apă) a numeroși poluanți organici și anorganici. În multe țări există o nevoie acută de a dezvolta noi materiale și tehnologii de tratare/epurarea apelor prin diverse procedee, cum ar fi: coagularea-flocularea, precipitarea chimică, reținerea prin sorbtie, separarea prin membrane semipermeabile (ultrafiltrarea, nanofiltrarea, osmoza inversa, etc.), schimbul ionic, etc. [Crystals 10 (2020) 957; Polymers 13 (2021) 3963; Chemosphere 292 (2022) 133102]. Chiar dacă majoritatea poluanților anorganici/organici se găsesc în concentrații mici în apele de suprafață, aceștia sunt bioacumulativi prin apa de băut și alimentație, ducând la probleme de sănătate în organismele vii, în special la oameni și animale. În acest context, este necesară crearea de noi materiale cu caracteristici chimice foarte bune în reținerea de diferiți poluanți, în special ioni ai metalelor grele, dar și cu caracteristici mecanice adecvate pentru a rezista eroziunii și presiunii hidraulice din sistemele de filtrare [Chemosphere 270 (2021) 129477; Colloids and Surfaces A 605 (2020) 125329; Chemical Engineering Journal 425 (2021) 130645; Resources, Conservation & Recycling 175 (2021) 105849]. Sorbenții granulari, cum ar fi nisipul, argilele, zeoliții, cărbunele activ, schimbătorii de ioni sunt de interes deoarece pot fi folosiți în cantități mari ca materiale de umplură în coloane. Reținerea de poluanți pe aceste materiale depinde semnificativ de concentrația, distribuția și accesibilitatea grupelor funcționale de pe suprafața lor. Materialele anorganice prezintă cinetici de sorbție foarte bune datorită accesibilității facile a moleculelor de poluant la centrele active ale acestora, dar au capacități mici de sorbție. Materialele organice, cum ar fi schimbătorii de ioni, prezintă capacități mari de sorbție datorită numărului foarte mare de centre active dar viteze mici de sorbție, datorită difuziei lente în material [US20160151775A1; Materials 14 (2021) 4702; Journal of Water Reuse and Desalination 07(4) (2017) 387-419]. Astfel, tratarea rapidă și eficientă a apelor contaminate necesită materiale în care rezistența materialului și accesibilitatea la grupa funcțională pot fi combinate cu flexibilitatea și numărul mare de centre active, într-un

singur tip de material compozit caracterizat de capacități și viteze mare de sorbție, regenerare rapidă și utilizare multiplă. Aceste materiale sunt reprezentate de materiale compozite de tip anorganic/organic ce pot reține rapid poluanții dizolvați în ape de suprafață sau ape poluate, cum ar fi ionii metalelor grele [Applied Surface Science 253 (2006) 1946-1952; US11332389; Gels 8 (2022) 263; ACS Applied Materials and Interfaces 12 (2020) 37585-37596]. Compozitele de tip miez anorganic și înveliș polielectrolitic, cu arhitectură și compoziție chimică controlată la nivel nanometric, pot fi obținute prin: i) polimerizarea amestecului de particule coloidale și monomeri, ii) grefarea lanțurilor polimerice pe suprafața solidă anorganică și iii) depunerea monostrat sau multistrat de filme subțiri prin metoda strat-după-strat (SdS) [US 8263229B1; US20220241752A1; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 649 (2022) 129540]. Stabilitatea mecano-chimică a compozitelor multistrat polielectrolitic este foarte importantă în procesele de reținere a poluanților și de aceea, după sau în timpul depunerii stratului organic se realizează reticularea chimică sau termică a lanțurilor polielectrolitice. Cei mai utilizați polielectroliti cationici în obținerea de compozite polielectrolitice sunt polietilenimina, polivinilamina, polialilamina deoarece conțin un număr foarte mare de grupe aminice care pot acționa ca liganzi în fixarea ionilor metalelor grele din ape poluate [Applied Clay Science 228 (2022) 106647; Polymer Science 63(5) (2021) 488-495; Molecules 25 (2020) 4801]. Poli(etilenimina) ramificată este un polication solubil în apă la orice valoare a pH-ului și este utilizat pe scară largă la funcționalizarea diferitelor suprafețe solide [RSC Advances 12 (2022) 1950; Journal of Material Science 57 (2022) 4221-4238; Chemical Engineering Journal 262 (2015) 101-108; Journal of Colloid and Interface Science 554 (2019) 48-58; US5190660].

În literatură nu sunt menționate studii privind depunerea directă din soluții apoase de complecși interpolielectrolitici nestoechiometrici pe suprafața microparticulelor de nisip.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui procedeu de obținere rapidă a unui material compozit ieftin, ecologic, ce poate fi folosit ca material sorbant pentru tratarea apelor poluate.

Procedeu de obținere a compozitului pe bază de particule de nisip și complecși nestoechiometrici de polielectroliti, poli(etilenimina) (PEI) și poli(acid acrilic) (PAA), se realizează în trei etape: (1) depunerea directă a complexului interpolielectrolitic nestoechiometric pe particulele de nisip cu obținerea unui înveliș polimeric; (2) reticularea selectivă a poli(etileniminei) cu ajutorul aldehidei glutarice; (3) extracția lanțurilor de poli(acid acrilic) în mediu puternic bazic.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Este un procedeu ecologic, fără solvenți organici și etape de încălzire, fără produși secundari toxici, ce presupune costuri reduse (energo-economic);
- Compozitul este prietenos cu mediul, netoxic și cu răspuns rapid la factorii de mediu (poli(etilenimina) este sensibilă la variațiile de pH).

Se dau, în continuare, 3 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Prepararea compozitului nisip F70/polielectrolit reticulat slab ($[\text{CHO}]:[\text{amină}] = 1:10$) de tip miez/inveliș constă în următoarele etape:

1) spălarea/sitarea/selecția fracțiilor de nisip

S-a utilizat un eșantion de 1,8 kg de nisip (Figura 1) care a fost tratat cu 1 L HCl 1 M și 1 L NaOH 1 M pentru îndepărtarea carbonaților și substanțelor humice. După spălare abundentă cu apă distilată (3 x 1 L) și uscare la 80 °C în etuvă, nisipul a fost sitat folosind un sistem vibrator de sitare (Retsch) cu șase site, cu dimensiunea ochiurilor de 70, 100, 180, 200, 355 și 425 micrometri (Figura 1).

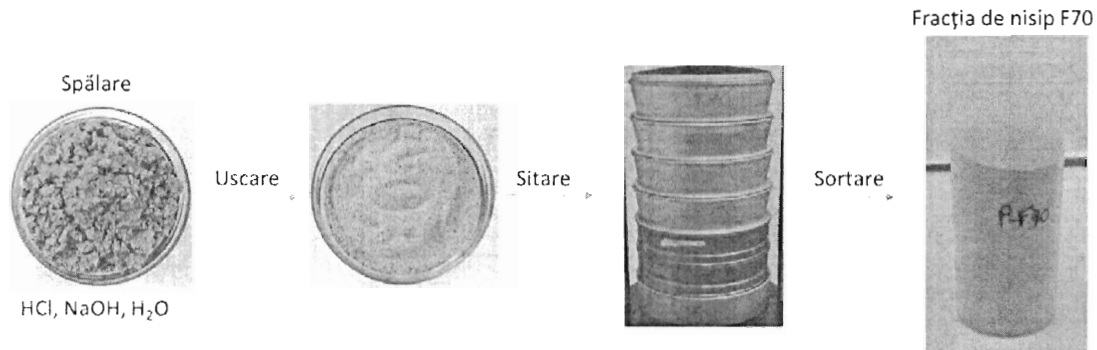


Figura 1. Pregătirea și sortarea nisipului.

După 15 minute, la o frecvență de 90 Hz, s-au colectat fracțiile de nisip F70 – F425, unde „F” reprezintă fracția iar numărul reprezintă dimensiunea în μm a ochiului mediu al sitei unde s-a reținut nisipul. În continuare s-a utilizat fracția F70, a cărei distribuție dimensională a fost calculată cu ajutorul echipamentului Morphologi G3SE (Malvern Instruments, UK) (Figura 2).

42

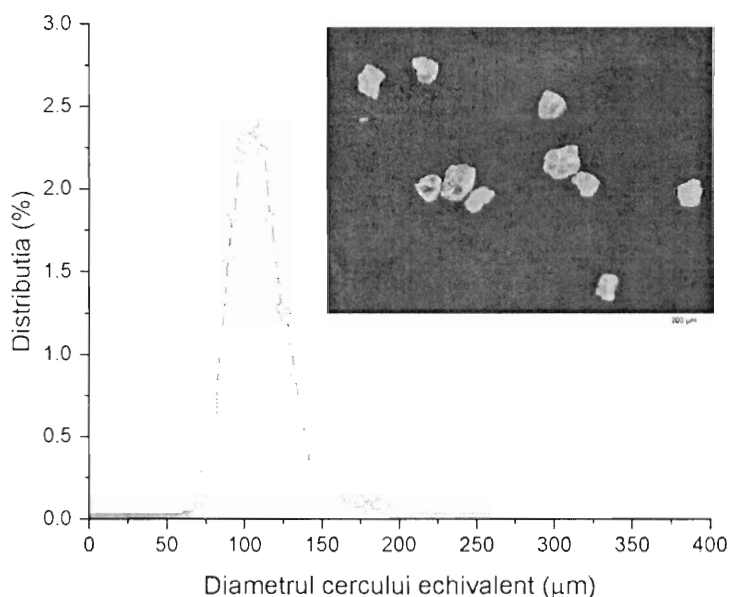


Figura 2. Distribuția dimensională a particulelor de nisip din fracția F70.

Astfel, din valoarea medie a cercului echivalent s-a determinat diametrul mediu al particulelor fracției F70 ca fiind 104,8 μm (deviația standard = 19,7 μm). Prin cântărirea unui anumit volum de nisip F70 s-a determinat densitatea aparentă (1,58 g/mL), densitatea specifică (2,87 g/mL) și spațiul liber dintre particule (45%). Prin difracție de raze X (Difractometru Rigaku Miniflex 600, Japonia) s-a demonstrat faptul că nisipul natural F70 conține două faze cristaline: SiO_2 (în proporție de 59 %, Card număr 1536409) și cuarț (în proporție de 41%, Card număr 9012600).

2) prepararea soluțiilor apoase de polielectroliți

La obținerea materialelor compozite nisip/polielectrolit s-au utilizat PEI ($M_w = 25000$ g/mol) achiziționate de la firma Sigma-Aldrich (Germania) și PAA ($M_v = 10000$ g/mol), sintetizat în laboratoarele Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași. Soluțiile apoase de polielectroliți (1 M unități structurale de PEI și 1 M unități structurale de PAA) au fost preparate prin dizolvarea la temperatura camerei a 4,3 g PEI și 7,2 g PAA în câte 100 mL apă distilată.

3) Depunere de complex nestoechiometric pe particulele de nisip

Complexul interpolielectrolitic nestoechiometric PEI/PAA a fost depus pe suprafața fracției de nisip F70 printr-o metodă de precipitare *in-situ*. Volumul unei probe de nisip F70 de 20 mL a fost umplut inițial cu 9 mL soluție de PEI (1 M unități structurale). Se adaugă cu picătura 4,5 mL soluție PAA (1 M unități structurale), agitându-se mecanic cu bagheta timp de 30 min pentru omogenizarea și depunerea pe suprafața nisipului a coacervatului PEI/PAA

41

format *in-situ*. După depunere materialul compozit se separă prin sedimentare și se spală cu apă distilată (3 x 40 mL). După depunerea prin precipitare a complexului interpolielectrolitic, particulele de nisip sunt lipite puternic între ele de complexul interpolielectrolitic depus.

4) Stabilizarea învelișului polielectrolitic pe suprafața nisipului

Pentru stabilizarea stratului polielectrolitic depus pe particulele de nisip F70, PEI se reticulează cu aldehydă glutarică (AG, 2,5% soluție apoasă) la un raport molar [CHO]:[amină] de 1:10. Pe baza conținutului în PEI al compozitului determinat pe baza conținutului maxim de PEI precipitat (9 mmoli) s-a calculat volumul de AG (soluție 2,5%) necesar reticulării probei, astfel: 1,8 mL AG pentru reticularea slabă ([CHO]:[amină] = 1:10). Volumul de reticulant a fost adăugat în picătură (1 picătură/10 secunde), agitându-se suspensia cu bagheta. Reacția de reticulare cu soluție AG 2,5%, timp de 3 ore, a dus la distrugerea agregării și obținerea de particule compozite individuale.

5) Extracția polianionului și obținerea compozitului final

Învelișul polielectrolitic reticulat PEI-AG de pe suprafața compozitului a fost supus extracției de PAA și de PEI nereticulat în următoarea secvență:

- Extracție polianion (3 h) în 40 mL NaOH (1 M);
- Spălare (3 x 15 min) cu H₂O (3 x 40 mL);
- Extracție PEI nereticulat (3 h) în 40 mL HCl (1 M);
- Spălare (3 x 15 min) cu H₂O (3 x 40 mL);

În final probele se usucă la etuva de vid la 40 °C timp de 16 h.

Exemplul 2

Prepararea compozitului nisip F70/polielectrolit cu grad mediu de reticulare ([CHO]:[amină] = 1:5) de tip miez/inveliș constă în următoarele etape:

1) Spălarea/sitarea/selecția fracțiilor de nisip

- identic ca la Exemplul 1

2) Prepararea soluțiilor apoase de polielectroliti

- identic ca la Exemplul 1

3) Depunere de complex nestoechiometric pe particulele de nisip

- identic ca la Exemplul 1

4) Stabilizarea învelișului polielectrolitic pe suprafața nisipului

Pentru stabilizarea stratului polielectrolitic depus pe particulele de nisip F70, PEI se reticulează cu aldehydă glutarică (AG, 2,5% soluție apoasă) la un raport molar [CHO]:[amină] de 1:5. Pe baza conținutului în PEI al compozitului determinat pe baza conținutului maxim de

PEI precipitat (9 mmoli) s-a calculat volumul de AG (soluție 2,5%) necesar reticulării fiecărei probe, astfel: 3,6 mL pentru reticularea medie ([CHO]:[amină] = 1:5). Volumul de reticulant a fost adăugat în picătură (1 picătură/10 secunde), agitându-se suspensia cu bagheta. Reacția de reticulare cu soluție AG 2,5%, timp de 3 ore, a dus la distrugerea agregării și obținerea de particule compozite individuale.

5) Extracția polianionului și obținerea compozitului final

- identic ca la Exemplul 1

Exemplul 3

Prepararea compozitului nisip F70/polielectrolit reticulat puternic ([CHO]:[amină] = 1:1) de tip miez/inveliș constă în următoarele etape:

1) spălarea/sitarea/selecția fracțiilor de nisip

- identic ca la Exemplul 1

2) prepararea soluțiilor apoase de polielectroliti

- identic ca la Exemplul 1

3) Depunere de complex nestoechiometric pe particulele de nisip

- identic ca la Exemplul 1

4) Stabilizarea învelișului polielectrolitic pe suprafața nisipului

Pentru stabilizarea stratului polielectrolitic depus pe particulele de nisip F70, PEI se reticulează cu aldehydă glutarică (AG, 2,5% soluție apoasă) la un raport molar [CHO]:[amină] de 1:1. Pe baza conținutului în PEI al compozitului determinat pe baza conținutului maxim de PEI precipitat (9 mmoli) s-a calculat volumul de AG (soluție 2,5%) necesar reticulării fiecărei probe, astfel: 18 mL pentru reticulare puternică ([CHO]:[amină] = 1:1). Volumul de reticulant a fost adăugat în picătură (1 picătură/10 secunde), agitându-se suspensia cu bagheta. Reacția de reticulare cu soluție AG 2,5%, timp de 3 ore, a dus la distrugerea agregării și obținerea de particule compozite individuale.

5) Extracția polianionului și obținerea compozitului final

- identic ca la Exemplul 1

Proprietățile morfologice și structurale ale microparticulelor compozite depind de gradul de reticulare, în Figura 3 fiind prezentată o imagine a celor trei probe obținute conform exemplelor enumerate.

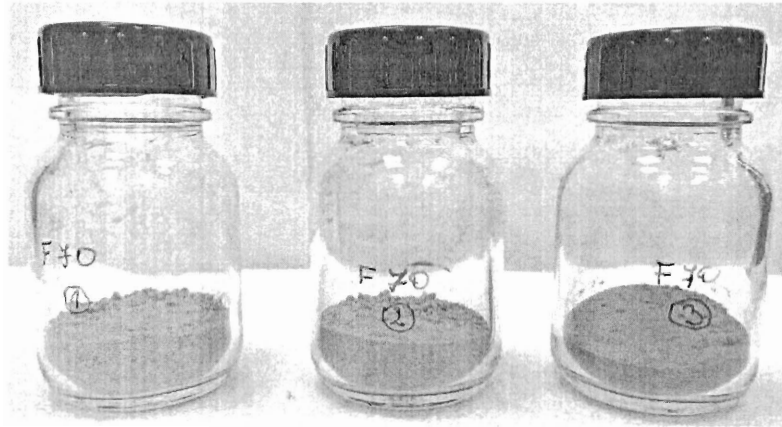


Figura 3. Imagine optică a compozitelor F70/(PEI-GA) reticulate la trei rapoarte molare [CHO]:[amină] (1) = 1:10, (2) = 1:5 și (3) = 1:1

Comportarea stratului organic depus pe microparticulele de nisip a fost evaluată calitativ în experimente de extracție/umflare (Figura 4).

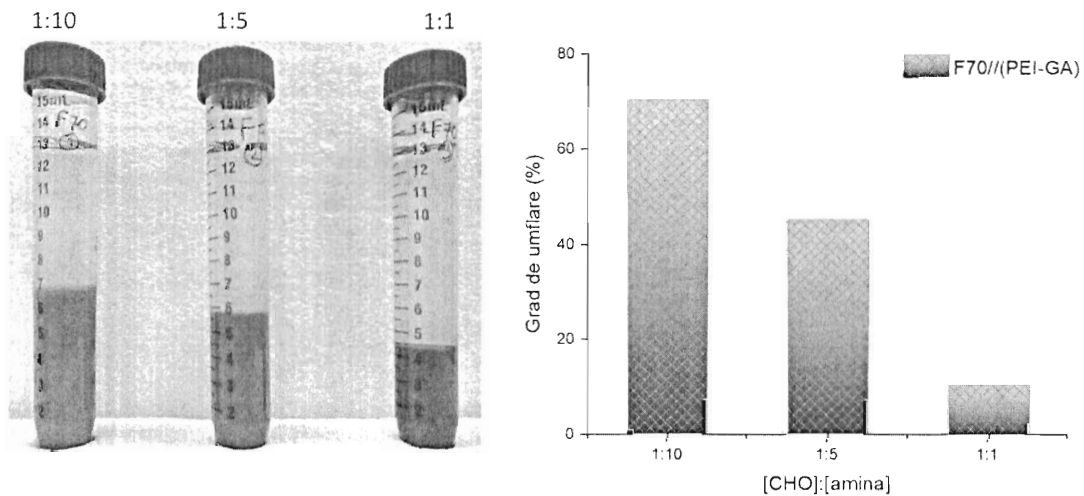


Figura 4. Comportarea compozitului F70/(PEI-GA) la umflare în mediu apos după procesul de extracție a lanțurilor polielectrolitice în mediu puternic bazic și puternic acid, în funcție de gradul de reticulare ([CHO]:[amină] = 1:10 (slab); [CHO]:[amină] = 1:5 (mediu) și [CHO]:[amină] = 1:1 (puternic)].

Se observă că reticularea cea mai slabă (1:10) a compozitului duce la cel mai mare grad de umflare (70%), în timp ce reticularea cea mai puternică (1:1) face ca gradul de umflare să

fie de numai 10%. Deci, gradul de umflare al materialului compozit este invers proporțional cu gradul de reticulare al învelișului organic.

Analiza morfologică a microparticulelor compozite F70//((PEI-GA) a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), utilizând microscopul electronic Ultra plus (Carl Zeiss NTS), echipat cu un detector de secundar de electroni. Probele au fost acoperite cu un strat de 3 nm de platină (Leica EM ACE200 Sputter coater). Imaginile SEM din Figura 5A confirmă formarea unui film polimeric pe suprafața microparticulelor de nisip după depunerea de complex interpolielectrolitic nestoechiometric, demonstrând că învelișul uscat de PEI-GA ce acoperă fiecare particulă de nisip nu conduce la aglomerarea acestora. Utilizând această metodă de investigare s-a arătat: 1) formarea unui film organic relativ uniform pe suprafața fiecărei particule de nisip; 2) lipsa agregării particulelor în stare uscată.

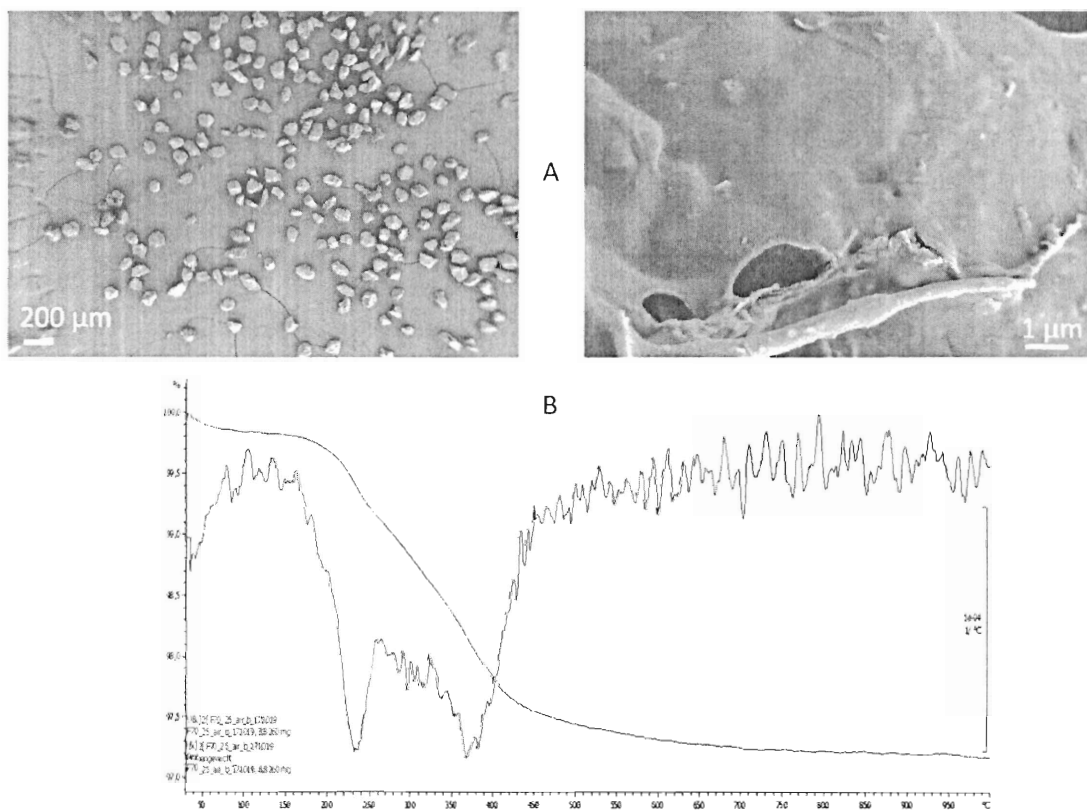


Figura 5. Imagini de microscopie electronică (A) și datele de degradare termică (B) a compozitului F70//((PEI-GA) reticulat slab.

Cantitatea de material organic din materialul compozit a fost evaluată din curbele termogravimetrice (TG), ca metodă de evaluare directă a precipitării coacervatului interpolielectrolitic (Figura 5B). Datele TG înregistrate la degradarea termică până la

temperatura de 1000 °C arată că partea organică reprezintă aproximativ 2,5% din masa totală a compozitului.

Depunerea PEI și PAA pe suprafața nisipului și reticularea ulterioară cu AG introduce cantități considerabile de azot (N) și carbon (C) pe suprafața nisipului (Si). Pentru a obține informații despre distribuția elementală a învelișului, compozitul F70//(PEI-GA) reticulat slab (1:10) a fost caracterizat prin spectroscopie de fotoelectroni (XPS, Kratos Analytical, Manchester UK) după extracția PAA din învelișul organic reticulat (Figura 6).

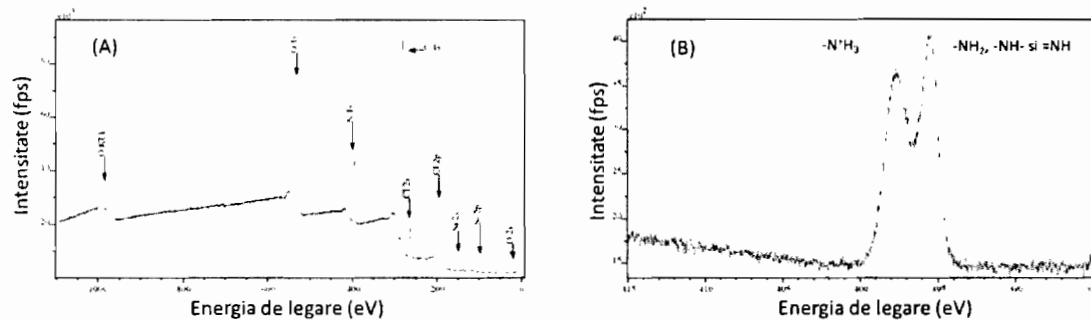


Figura 6. Spectrele XPS general (A) și de înaltă rezoluție pentru azot (B) ale compozitului F70//(PEI-GA) reticulat slab (1:10).

În spectrul XPS picul C 1s poate fi atribuit tuturor atomilor de carbon din PEI, ai reticulantului și impurităților organice, în timp ce picul N 1s este atribuit numai lanțurilor de PEI. Semnalul specific substratului de nisip a fost generat de atomii de siliciu (Si 2p). Astfel, cantitatea de înveliș organic format din lanțurile de PEI reticulate pe suprafața solidă, a fost estimată din raportul atomic [N]/[Si] ca fiind 5,6 (calculat prin împărțirea ariilor normalizate corespunzătoare picurilor generate de o suprafață groasă nu mai mult de 10 nm). Prezența atomilor de Cl (Cl 2p și Cl 2s) în spectrul XPS se datorează formei clorhidrat a grupelor aminice din lanțul PEI, formă obținută în urma tratamentului cu HCl pentru înlăturarea lanțurilor nereticulate de PEI.

Depunerea complexului interpolielectrolitic PEI/PAA a fost pusă în evidență și prin intermediul măsurărilor electrocinetice (ElectroKinetic Analyzer Anton Paar GmbH, Austria) a compozitelor F70//(PEI-GA) reticulate cu AG la cele trei rapoarte molare [CHO]:[amină] de 1:10, 1:5 și 1:1 (Figura 7).

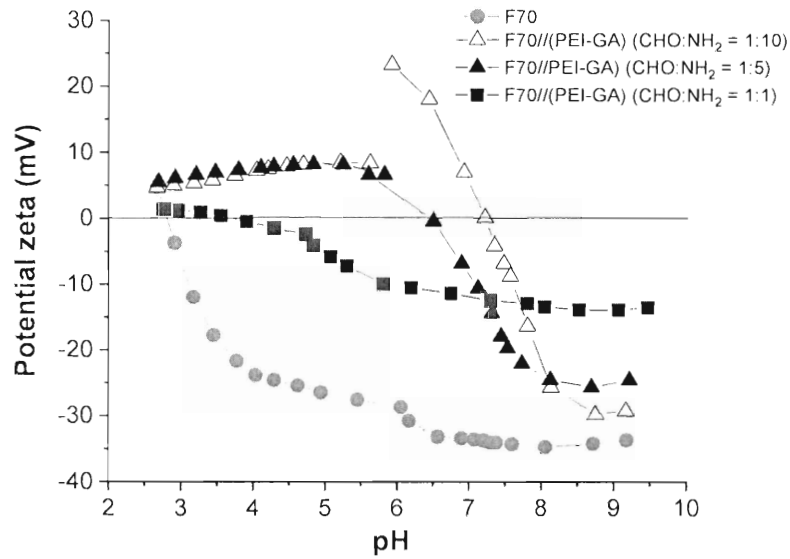


Figura 7. Variația potențialului zeta în funcție de pH pentru fracția de nisip F70 înainte și după depunerea multistratului organic reticulat la 3 rapoarte molare [CHO]:[amină] (1:10, 1:5 și 1:1).

La $\text{pH} < 10,5$ toate grupările aminice de pe lanțurile de PEI sunt protonate, în timp ce grupările carboxilice de pe lanțurile de PAA și cele silanice ale microparticulelor de nisip sunt încărcate negativ pe un interval mare de pH ($\text{pH} > 3$). Așadar, punctul izoelectric (*iep*) al microparticulelor compozite F70//(PEI-GA) arată balanța dintre grupările încărcate negativ și cele încărcate pozitiv de pe suprafața substratului solid. Din Figura 7 putem observa că *iep* scade odată cu creșterea gradului de reticulare a PEI din învelișul organic depus, *iep* deplasându-se spre dreapta după extracția lanțurilor de polianion. Din aceste deplasări putem concluziona că în urma reacției de reticulare, grupele aminice primare ale PEI se consumă și astfel, balanța „plus/minus” este deplasată spre stânga (mai multe sarcini negative în multistratul organic). Astfel, lanțurile de PAA pot fi extrase mai ușor din multistraturile mai slab reticulate comparativ cu cele puternic reticulate care nu permit extracția ușoară a polianionului.

BIBLIOGRAFIE

1. Mohapi, M., Sefadi, J.S., Mochane, M.J., Magagula, S.I., Lebelo, K. Effect of LDHs and Other Clays on Polymer Composite in Adsorptive Removal of Contaminants: A Review. *Crystals* 10, (2020) 957.
2. Bucatariu, F., Teodosiu, C., Morosanu, I., Fighir, D., Ciobanu, R., Petrila, L.-M., Mihai, M. An overview on composite sorbents based on polyelectrolytes used in advanced wastewater treatment, *Polymers* 13 (2021) 3963.
3. Abidli, A., Huang, Y., Rejeb, Z.B., Zaoui, A., Park, C.B. Sustainable and efficient technologies for removal and recovery of toxic metals from wastewater: Recent progress, challenges, and future perspectives, *Chemosphere* 292 (2022) 133102.
4. Ghiorghita, C.-A., Mihai, M. Recent developments in layer-by-layer assembled systems application in water purification, *Chemosphere* 270 (2021) 129477.
5. Jawad, A.H., Abdulhameed, A.S., Facile synthesis of cross-linked chitosan-tripolyphosphate/kaolin clay composite for decolourization and COD reduction of remazol brilliant blue R dye: Optimization by using response surface methodology, *Colloids Surf. A* 605 (2020) 125329.
6. Cho, S., Kim, J.-H., Yang, K.S., Chang, M. Facile preparation of amino-functionalized polymeric microcapsules as efficient adsorbent for heavy metal ions removal, *Chem. Eng. J.* 425 (2021) 130645.
7. Islam, A., Teo, S.H., Taufiq-Yap, Y.H., Ng C.H., N. Vo, D.-V., Ibrahim, M.L., Hasan, Md.M., Khan, M.A.R., Nur, A.S.M., Awual Md. R. Step towards the sustainable toxic dyes removal and recycling from aqueous solution – A comprehensive review, *Res. Conserv. Rec.* 175 (2021) 105849.
8. Rainer, N.B. Ion exchange product and manner of use. (2016) US20160151775A1.
9. Gupta, A., Sharma, V., Sharma, K., Kumar, V., Choudhary, S., Mankotia, P., Kumar, B., Mishra, H., Moulick, A., Ekielski, A., Mishra, P.K. A review of adsorbents for heavy metal decontamination: growing approach to wastewater treatment, *Materials* 14 (2021) 4702.
10. Renu, Agarwal, M., Singh, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review, *J. Water. Reuse. Desal.* 07(4) (2017) 387-419.

11. Gao, B., An, F., Liu, K. Studies on chelating adsorption properties of novel composite material polyethyleneimine/silica gel for heavy-metal ions, *Applied Surf. Sci.* 253 (2006) 1946-1952.
12. Barakat, M., Kumar, R., Taleb, Md A.A., Seliem, M. Recyclable multifunctional composites for metal ion removal from water. (2022) US11332389.
13. Darban, Z., Shahabuddin, S., Gaur, R., Ahmad, I., Sridewi, N. Hydrogel-based adsorbent material for the effective removal of heavy metals from wastewater: a comprehensive review, *Gels* 8 (2022) 263.
14. Bucatariu, F., Ghiorghita, C.-A., Zaharia, M.-M., Schwarz, S., Simon, F., Mihai, M. Removal and separation of heavy metal ions from multicomponent simulated waters using silica/polyethyleneimine composite microparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 37585-37596.
15. Rainer, N.B. Composite structures for the absorption of dissolved metals. (2012) US 8263229B1.
16. Zhu, H., He, H., Wang, L., Wang, S., Zhou, H. Bionic fiber adsorptive material with multi-adsorption sites and preparation method and use thereof. (2021) US20220241752A1
17. Bucatariu, F., Zaharia, M.-M., Petrila, L.-M., Simon, F., Mihai, M. Sand/polyethyleneimine composite microparticles: Eco-friendly, high selective and efficient heavy metal ion catchers, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 649 (2022) 129540.
18. Wu, X., Song, Y., Yin, P., Xu, Q., Yang, Z., Xu, Y., Liu, X., Wang, Y., Sun, W., Cai, H. Fabrication of the composite sepiolite@polyethyleneimine/sodium alginate and its excellent adsorption performance for heavy metal ions, *Appl. Clay Sci.* 228 (2022) 106647.
19. Novoskoltseva, O.A., Panova, I.G., Loiko, N.G., Nikolaev, Y.A., Litmanovich, E.A., Yaroslavov, A.A. Polyelectrolytes and Polycomplexes for stabilizing sandy grounds, *Polym. Sci.* 63(5) (2021) 488-495.
20. Malakhova, I., Privar, Y., Parotkina, Y., Mironenko, A., Eliseikina, M., Balatskiy, D., Golikov, A., Bratskaya, S. Rational design of polyamine-based cryogels for metal ion sorption, *Molecules* 25 (2020) 4801.
21. Chen, Z., Zeng, J., Zhang, Z.-B., Zhang, Z.-J., Ma, S., Tang, C.-M., Xu, J.-Q., Preparation and application of polyethyleneimine-modified corncob magnetic gel for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solution, *RSC Adv.* 12 (2022) 1950.

22. Xu, A., Wang, W., Duo, T., Wang, Y., Xiao, Z., Liu, R., High-performance polyethyleneimine/sodium silicate material: one-step strategy at ambient temperature and application in removing heavy metal ion, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 4221-4238.
23. Sun, X., Yang, L., Li, Q., Liu, Z., Dong, T., Liu, H. Polyethyleneimine-functionalized poly(vinyl alcohol) magnetic microspheres as a novel adsorbent for rapid removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 101-108.
24. Fan, L., Lu, Y., Yang, L.-Y., Huang, F., Ouyang, X.-K., Fabrication of polyethyleneimine-functionalized sodium alginate/cellulose nanocrystals/polyvinyl alcohol core-shell microspheres((PVA/SA/CNC)@PEI) for diclofenac sodium adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 554 (2019) 48-58.
25. Lindoy, L. F., Eaglen, P. Ion complexation by silica-immobilized polyethyleneimines. (1993) US5190660.

REVENDICARE

Procedeu de obținere a unui compozit pe bază de nisip și polielectroliti, caracterizat prin aceea că se realizează prin depunerea unui complex interpolielectrolitic nestoechiometric pe suprafața nisipului, urmat de reticularea lanțurile policationice pentru stabilizarea învelișului organic și de extracția în mediu bazic a lanțurilor de polianion. Pe baza cantității de polication PEI luată în lucru, reticularea chimică se poate realiza la trei rapoarte molare, aldehydă:amină de 1:10, 1:5 și 1:1. Extracția polianionului PAA se realizează în NaOH 1M. După depunere, reticulare și extracție, compozitul final este spălat cu apă distilată și uscat la etuvă la 40 °C. Produsul final reprezentat de compozitul nisip F70/PEI cu aproximativ 2.5 % înveliș organic, este destinat utilizării ca material sorbant în domeniul purificării apelor.