

**Program 2: Creșterea competitivității economiei românești prin cercetare, dezvoltare și inovare/Subprogramul 2.1. Competitivitate prin cercetare, dezvoltare și inovare**

**Contract nr: 663PED/2022;**  
**Cod proiect: PN-III-P2-2.1-PED2021-2151**  
**Tip proiect: Proiect experimental – demonstrativ - PED**

**Titlul proiectului:**  
**SOLUȚIE BIOTEHNOLOGICĂ PENTRU SISTEM SUSTENABIL DE LIVRARE A APEI ȘI A**  
**BIOSTIMULATORILOR LA PLANTE**  
**Acronim proiect: HYDROBIOGEL**

### **RAPORT ETAPA 1**

Cercetări preliminare pentru stabilirea specificațiilor tehnice și a metodei de obținere a BSPs

**Termen: 21.12.2022**

**Director proiect**

**Conf. Univ. Dr. Miteluț Amalia Carmen**

## **Rezumat executiv al activităților realizate în etapa 1 de implementare (21.06.2022-21.12.2022)**

### **Activitatea 1.1. Elaborarea metodei de iradiere cu electroni accelerați pentru obținerea BSPs;**

#### **1.1.1. - Stabilirea metodei de iradiere cu electroni accelerați pentru obținerea BSPs cu diferite specificații tehnice – P (INFLPR)**

Obținerea BSPs prin iradiere cu electroni accelerați (EA) s-a realizat utilizând acceleratorul de electroni existent în Laboratorul Acceleratoare de Electroni, INFLPR. Soluțiile monomerice care stau la baza obținerii hidrogelurilor sunt introduse în seringi medicale (10 ml) cu diametrul de 1,5 mm și iradiate în condiții atmosferice și la temperatura camerei de 25 °C, în următoarele condiții: (1) Energia cinetică  $E_c$  a EA (MeV), 5.5 MeV; (2) Suprafața utilă în plan orizontal (geometria de iradiere): 100x100 mm<sup>2</sup>; (3) Distanța față de fereastra de ieșire a acceleratorului, H = 680 mm; (4) Debitul dozei  $D^*$  (Gy/s), 1.5 – 3.5 kGy/min; (5) Doza absorbită D (Gy), 5 – 35 kGy; (6) Parcursul util  $R_u$  al EA în substanța iradiată, 25 mm.

### **Activitatea 1.2. Elaborarea cerințelor tehnice preliminare a BSPs pentru controlul umidității și nutrienților în sol.**

#### **1.2.1. Stabilirea cerințelor tehnice preliminare a BSPs pentru controlul umidității și nutrienților în sol, la nivel de laborator – CO (USAMV)**

În urma analizelor datelor obținute la evaluarea capacității de gonflare a probelor testate se poate observa faptul că toate testate au prezentat o capacitate mai mare de absorbție a apei, dar și a soluției nutritive. De asemenea, cantitatea de apă absorbită este de două ori mai mare decât cantitatea de soluție nutritivă absorbită, pentru toate probele studiate.

În urma analizelor datelor obținute la evaluarea capacității de eliberare a apei și soluției de nutrienți în sol, a probelor testate, se poate observa că o cantitate mare de apă (mai mult de jumătate din cantitatea reținută) a fost eliberată de către probe în primele 3 zile de menținere în sol, după aceasta perioada eliberarea fiind lentă și în cantități mici. Legat de probele imersate în soluție nutritivă, poate fi observată o eliberare lentă și în cantități mici ale soluției, pentru toate probele testate.

### **Activitatea 1.3. Elaborarea cerințelor tehnice finale ale BSP pentru controlul stresului hidric și nutrienților din sol, la nivel de laborator și obținerea modelului experimental de BSPs**

#### **1.3.1. Elaborarea cerințelor tehnice finale ale BSPs, pentru controlul stresului hidric și nutrienților din sol, la nivel de laborator – CO (USAMV)**

Pe baza interpretării și corelării rezultatelor obținute în această etapă s-a observat faptul că probele B 15K, B1 15K, A1 15K și A 15K au prezentat o capacitate mare de absorbție a apei, dar și a soluției nutritive comparativ cu restul probelor studiate. În ceea ce privește eliberarea soluțiilor din hidrogeluri, s-a observat faptul că cea mai mare cantitate de apă și soluție nutritivă a fost eliberată în primele 3 zile de către toate probele; cu toate acestea se observă că probele B 15K, B1 15K, A1 15K și A 15K prezintă o cantitate mai mare de apă reținută la finalul perioadei de testare demonstrând astfel o eliberare lentă și în cantități mici a apei, ceea ce răspunde cerințelor tehnice specifice domeniului. Legat de probele imersate în soluție nutritivă, poate fi observată o eliberare lentă și în cantități mici ale soluției, pentru toate probele testate.

Astfel, ținând cont de rezultatele obținute în această etapă, se pot selecta probele B 15K, B1 15K, A1 15K și A 15K, ca reprezentând probele care îndeplinesc cerințele tehnice legate de capacitatea de gonflare și eliberare a soluțiilor testate în sol.

#### **1.3.2. - Obținerea modelului experimental de BSPs – P (INFLPR)**

În această etapă a proiectului au fost realizate 28 de amestecuri monomerice care au stat la baza obținerii BSP-urilor, și anume: alginat de sodiu (0.5; 1; 1.5 și 2 %), carboximetil celuloza (1 și 2%), acid acrilic (5, 10, 20 și 40%) și agenți de reticulare (persulfat de potasiu, trimetilolpropan-trimetacrilat și N,N'-metilenbisacrilamida) 0.1%. Dozele de iradiere au fost cuprinse între 5 kGy și 30 kGy. Toate BSP-urile obținute (în număr de 152) au fost caracterizate, iar în urma rezultatelor obținute au fost selectate 8 amestecuri monomerice, care contin: alginat de sodiu (1.5 și 2 %), carboximetil celuloza (2%), acid acrilic (20%) și persulfat de potasiu (agent de reticulare, 0.1%). Dozele de iradiere au fost cuprinse între 10 kGy și 25 kGy, obținându-se astfel un număr de 24 de BSP-uri. Dintre toate acestea au fost selectate 8 BSP-uri (cu grade de absorbție a apei la echilibru,  $S_{max}$ , cuprinse între 3147% și 16552%) pentru testele realizate de CO (USAMV) privind controlul stresului hidric și nutrienților din sol, la nivel de laborator.

#### **Activitatea 1.4. Diseminarea rezultatelor obținute.**

**1.4.1 (coordonator)** – S-a realizat publicarea unui **articol BDI** și s-a realizat **pagina web a proiectului** (<http://www.hydrobiogel.usamv.ro/index.html>).

S-a realizat diseminarea obiectivelor proiectului, prin participarea cu **2 postere la 2 expoziții internaționale** (Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, 26-28 octombrie 2022, Cluj-Napoca, România, și Salonul Internațional de Inventii și Inovatii „Traian Vuia”, 10 octombrie 2022, Timișoara, România), la care s-au obținut **3 premii** prezentate în raportul extins.

**1.4.2 (partener P1)** - **1 articol ISI**, aflat în evaluare la revista International Journal of Molecular Sciences (Impact factor - 6.208) și prezentarea a **2 postere** (ID 2125, ID 2126) la **conferința internațională** “12th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition (APMAS)” October 13-19, 2022, Oludeniz, Turkey.

**Un sumar al progresului (livrabile realizate, indicatori de rezultat, diseminarea rezultatelor, justificare diferențe, dacă e cazul)**

**Livrabile realizate** – Etapa 1 de implementare (21.06.2022-21.12.2022)

Raport științific și tehnic etapa 1

Pagina web a proiectului: <http://www.hydrobiogel.usamv.ro/index.html>

1 articol BDI

1 articol ISI (în curs de publicare)

2 participări conferința internațională (2 postere)

2 postere la 2 expoziții internaționale

3 premii

**Toti indicatorii de rezultat au fost îndepliniți.**

# RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC \_ ETAPA 1

## Cercetări preliminare pentru stabilirea specificațiilor tehnice și a metodei de obținere a BSPs

### Activitatea 1. 1. Elaborarea metodei de iradiere cu electroni accelerați pentru obținerea BSPs;

1.1.1. - Stabilirea metodei de iradiere cu electroni accelerați pentru obținerea BSPs cu diferite specificații tehnice.

#### 1. Instalatia de procesare cu electroni accelerați

Obținerea BSPs (polimeri biodegradabili superabsorbanti – hidrogeluri) prin iradiere cu electroni accelerați (EA) s-a realizat utilizând acceleratorul de electroni existent în Laboratorul Acceleratoare de Electroni - Institutul C-D pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (Figura 1).

Acceleratorul liniar de electroni - ALID 7

Pupitrul de comanda ALID 7



Figura 1. Acceleratorul liniar de electroni ALID 7: Instalatia de iradiere și pupitrul de comandă

Acceleratorul **ALID-7** este un accelerador liniar de electroni cu undă progresivă, realizat în INFLPR-Lab Acceleratori de Electroni. ALID-7 generează la ieșirea din structura de accelerare impulsuri de electroni de  $3,75 \mu\text{s}$ , cu frecvență de repetiție reglabilă între  $50\text{Hz}$  și  $250\text{Hz}$ , energie medie de  $5,5 \text{MeV}$  și curent în impuls de  $130 \text{mA}$ . Debitul de doză în fasciculul baleiat pentru ALID-7, la frecvența maximă de repetiție a impulsurilor de fascicul de  $250 \text{Hz}$  și la  $50 \text{cm}$  de fereaștră de ieșire a electronilor din baleioară este de  $25 \text{kGy/min}$ . Prin introducerea unei ținte de wolfram la ieșirea din structura de accelerare se poate obține radiație de frânare cu un debit de  $15 \text{Gy/min}$  la un metru ( $60 \text{Gy/min}$  la  $50 \text{cm}$ ).

În general, un accelerador de electroni este alcătuit în principal din două sisteme cu funcțiuni distincte (Figura 2):

- Un generator de electroni accelerați compus din:
  - Un injector de electroni cu sursă aferentă de alimentare;
  - O structură de accelerare în care electronii emiși de injectorul de electroni sunt accelerați în vid înalt de o tensiune înaltă continuă, alternativă sau de un câmp de microunde. La ieșirea din structura de accelerare electronii formează un fascicul îngust cu o secțiune transversală sub  $1 \text{mm}$  diametru.
- Un "baleioară de electroni" sau un "imprastiator de electroni" în care fasciculul îngust de electroni de la ieșirea sistemului de generare de EA este "scanat sau baleiat" pe o lungime care variază între  $0,5 \text{m}$  și  $2 \text{m}$  în funcție de energia și destinația acceleradorului.

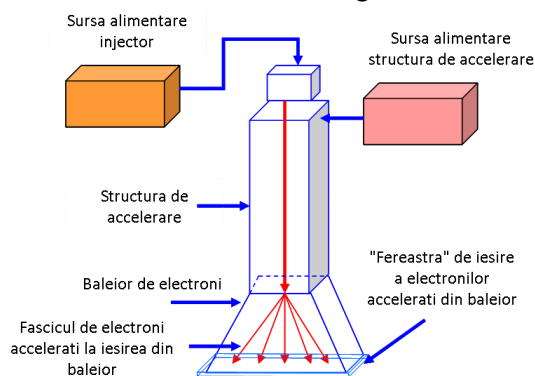


Figura 2. Schema generală a unui accelerador de electroni

Fasciculul de EA, la ieșirea din sistemul de baleiere sau de imprastiere, prezintă o geometrie de "trunchi de piramidă" a cărei bază se mărește pe măsură ce EA străbat un strat de aer din ce în ce mai gros, datorită imprastierii pe moleculele de aer sau alte materiale întâlnite pe parcursul lor.

## 2. Stabilirea parametrilor electronilor accelerati

Factorii fizici de importanta majora in iradierea cu EA sunt urmatoarii:

- Debitul dozei  $D^*$  exprimat in Gy/s sau J/kg.s si doza absorbita  $D$  exprimata in Gy sau J/kg;
- Energia cinetica  $E_c$  a EA exprimata in MeV care determina parcursul util  $R_u$  al EA in substanta iradiata si impune limita maxima pentru grosimea stratului probei de iradiat;
- Geometria campului de EA, mai exact dimensiunile sectiunii transversale a fluxului de EA la distanta  $H$  dintre fereastra de iesire a EA si suprafata probei de iradiat, corelate cu geometria probei de iradiat;

## 4. Experimentari privind stabilirea dozei de iradiere si a geometriei de iradiere (dimensiunile sectiunii transversale, care delimiteaza suprafata probei de iradiat si distanta fata de fereastra de iesire a acceleratorului)

Metoda de masurare a dozelor absorbite in fascicule de electroni accelerati cu sistemul chimic "sulfat de cupru-sulfat de fier" s-a elaborat avand drept baza MANUAL ON RADIATION DOSIMETRY, editata de Niels W. Holm si Roger J. Berry. Procesul chimic utilizat de acest sistem dozimetric este cel de oxidare a ionilor de fier in solutii apoase de acid sulfuric in prezenta sulfatului de cupru. Precizia acestei metode este mai buna de  $\pm 2\%$ .

### Modul de lucru este urmatorul:

Pentru a determina pozitia precisa a materialelor elastomerice care trebuiesc iradiate, respectiv suprafata utila in plan orizontal (**geometria de iradiere sau dimensiunile sectiunii transversale**, care delimiteaza suprafata **probei de iradiat**) si distanta fata de fereastra de iesire a acceleratorului (**distanta H**), fiolele cu solutie dozimetrica au fost plasate pe o suprafata de 100 mm x 100 mm. Pe aceasta suprafata, au fost amplasate pentru fiecare iradiere cate 25 de fiole dozimetrice (Figura 4). Experimentele s-au efectuat la sase distante diferite fata de fereastra de iesire a acceleratorului, astfel: 300, 400, 500, 600 and 680 mm. La fiecare distanta s-au realizat cate trei iradieri, in aceleasi conditii, timpul de iradiere fiind de fiecare data acelasi, 120 sec. Dozele acumulate de solutia dozimetrica s-au determinat utilizand spectrofotometrul de tip CARY 100 BIO.

Rezultatele experimentelor descrise anterior sunt prezentate in Figura 5 si reprezinta distributia dozei pe suprafata iradiata timp de 120 sec (izodoze) pentru 2 distante fata de fereastra de iesire a acceleratorului, si anume 300 mm (Figura 5a) si 680 mm (Figura 5b). Dozele exprimate in kGy utilizate in realizarea izodozelor sunt media a cate trei valori masurate in fiecare punct. Reprezentarea grafica ne-a ajutat sa stabilim pozitia corecta a solutiilor monomerice in timpul iradiereilor astfel incat sa fie asigurata uniformitatea dozei pe intreaga suprafata a probei de hidrogel obtinuta.

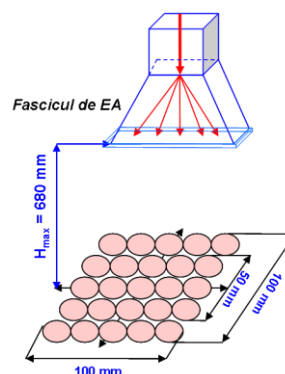
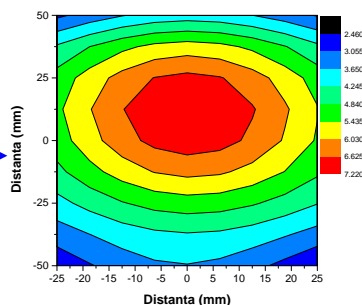


Figura 4. Reprezentarea schematica a fiolelor dozimetrice

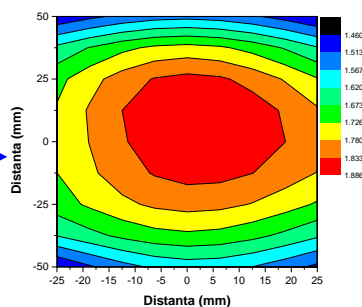
Au fost calculate valorile medii ale dozelor de iradiere pe suprafetele de  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  si  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  la cele doua distante fata de fereastra de iesire a acceleratorului si anume 300 mm si 680 mm. Valorile obtinute au fost de  $6.23 \pm 0.73\%$  si respectiv  $1.84 \pm 0.03\%$  pentru  $100 \times 100 \text{ mm}^2$ , iar pentru suprafata de  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  de  $4.02 \pm 0.43\%$  si respectiv  $1.12 \pm 0.02\%$ . In procesarea cu electroni accelerati cel mai important parametru este distributia dozei pe suprafata materialului iradiat. Astfel, putem vorbi de o doza limita minima ( $D_{\min}$ ) la care se obtine efectul asteptat si o doza limita maxima ( $D_{\max}$ ), doza dupa care incep procesele de degradare. Aceasta distributie de doza este caracterizata de raportul de uniformitate a dozei (Dose Uniformity Ratio-DUR) definita ca fiind raportul dintre doza maxima absorbita si doza minima absorbita in produs si care depinde de conditiile de iradiere si de parametrii de operare.

m	-50	-25	0	25	50
-50	4.80	5.05	5.17	5.11	4.90
-25	5.70	6.05	6.21	6.12	5.84
0	6.38	6.80	6.98	6.86	6.50
25	6.60	7.03	7.21	7.07	6.68
50	6.25	6.64	6.80	6.67	6.30



(a)

mm	-50	-25	0	25	50
-50	1.77	1.79	1.80	1.79	1.78
-25	1.81	1.84	1.85	1.85	1.83
0	1.83	1.86	1.88	1.88	1.86
25	1.83	1.87	1.88	1.88	1.86
50	1.81	1.84	1.85	1.84	1.82



(b)

**Figura 5.** Distribuția pe suprafața a dozei absorbite (izodozele în plan orizontal) la diferite distanțe față de fereastra de ieșire a acceleratorului: **(a)** 300 mm; **(b)** 680 mm

S-a determinat uniformitatea dozei (DUR) pentru cele două suprafețe cu arii diferite, și anume  $100 \times 100 \text{ mm}^2$ , reprezentând aria suprafeței utilizate pentru dozimetria chimică, și cea de  $50 \times 50 \text{ mm}^2$ , reprezentând aria suprafeței în care dorim să obținem hidrogelurile (BSPs). Rezultatele sunt prezentate în **Tabelul 1**.

**Tabelul 1.** Valorile parametrului uniformității a dozei (DUR), calculate pentru ariile a două suprafețe diferite,  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  respectiv  $50 \times 50 \text{ mm}^2$

Distanța H (mm)	$100 \times 100 \text{ mm}^2$			$50 \times 50 \text{ mm}^2$		
	$D_{\max}$	$D_{\min}$	DUR	$D_{\max}$	$D_{\min}$	DUR
300	$7.21 \pm 0.72$	$4.80 \pm 0.16$	1.50	$7.21 \pm 0.45$	$6.05 \pm 0.46$	1.19
680	$1.88 \pm 0.04$	$1.77 \pm 0.03$	1.06	$1.88 \pm 0.01$	$1.84 \pm 0.02$	1.02

Uniformitatea dozei pe suprafața de iradiat este cu atât mai bună cu cât valoarea DUR este mai aproape de valoarea 1. Conform rezultatelor prezentate în **Tabelul 1** și pe baza valorii DUR, am ales ca probele de hidrogel (BSPs) să fie obținute la o distanță **H=680 mm** față de fereastra de ieșire a acceleratorului.

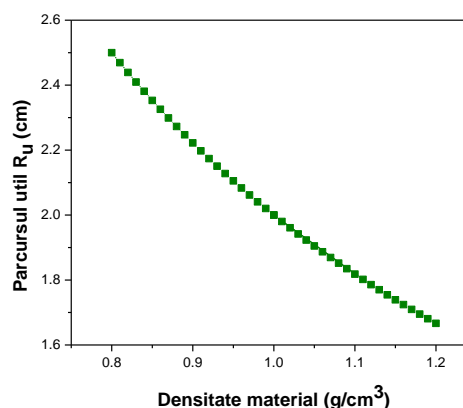
### 5. Experimentari privind determinarea grosimii stratului de material de iradiat iradiat.

Asa cum am mai spus, grosimea stratului de material este în stransa interdependența cu energie cinetică  $E_c$  a EA. Astfel,  $E_c$  a fasciculului de EA este foarte importantă, deoarece nivelul acestei mărimi fizice determină în mod direct parcursul util al electronilor în substanța cu care interacționează, cu alte cuvinte determină parcursul de-a-lungul căruia EA induce reacția de reticulare și deci impune grosimea maximă admisibilă a stratului soluție monomerică pentru obținerea BSPs.

Energia  $E_c$  a electronilor accelerați de acceleratorul ALID-7, într-un regim normal de iradiere, afișată pe monitorul sistemului cu calculator "on line" este de  $5.5 \text{ MeV} \pm 0.01 \text{ MeV}$ . De asemenea, așa cum am spus mai sus, un fascicul de EA, în interacțiunea cu un anumit material, își transferă energia acestui mediu de-a-lungul unui anumit parcurs a cărui lungime depinde de  $E_c$  și densitatea materialului respectiv. "**Parcursul util**",  $R_u$  al EA în substanța pe care o străbate, se calculează astfel:

$$R_u(\text{cm}) = \frac{E_c - 0.3}{2.6 \times \rho}$$

Masuratorile de parcurs sunt efectuate la o energia afisata de  $E_c = 1.5$  MeV stabila in limitele de  $\pm 0,01$  MeV, pentru materiale elastomerice cu densitati cuprinse intre  $0.8 - 1.2$  g/cm<sup>3</sup>. Rezultatele sunt reprezentate in **Figura 6**. Se observa ca odata cu cresterea densitatii materialului de iradiat, parcursul util si deci grosimea de material scade. Astfel, daca la o densitate de material de **0.8 g/cm<sup>3</sup>**, putem supune procesarii cu electroni accelerati un strat de material de **2.5 cm**, la o densitate de material de **1.2 g/cm<sup>3</sup>**, putem procesa doar un strat de **1.67 cm**.



**Figura 6.** Parcursul util  $R_u$  calculat in functie de densitatea materialului de iradiat

## Activitatea 1.2. Elaborarea cerințelor tehnice preliminare a BSPs pentru controlul umidității si nutrientilor in sol.

**1.2.1.** Stabilirea cerințelor tehnice preliminare a BSPs pentru controlul umidității si nutrientilor in sol, la nivel de laborator – CO (USAMV)

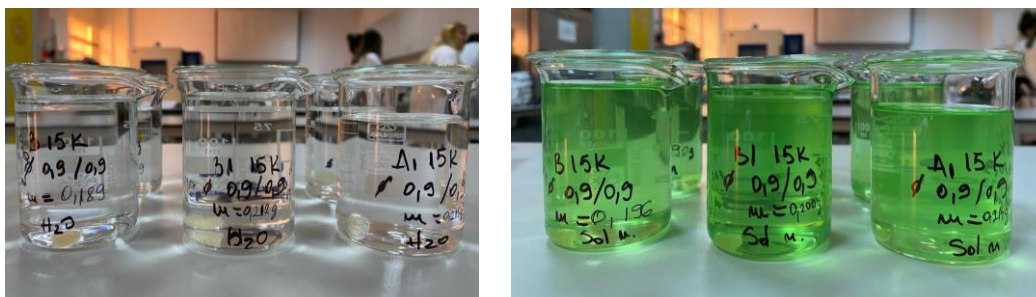
În cadrul acestei activități s-au realizat experimente prin care s-a evaluat capacitatea de gonflare și eliberare a apei si a solutiei nutritive a unor materiale superabsorbante degradabile (BSPs) dezvoltate de partenerul P1 si prezentate in **Tabelul 12**.

Materiale superabsorbante degradabile (BSPs) prezentate in Tabelul 12, au fost testate in conditii diferite, utilizand apa curenta (de la retea) si o solutie nutritivă cu pH 7. S-a urmarit comportarea materialelor la gonflare, fiind realizate determinari de masa si diamteru al probelor de BSP, atat dupa 24 de ore cat si dupa 48 de ore de la imersie. Pentru analiza ratei de eliberare a apei si solutiei de nutrient in sol, dupa gonflare si masurare, BSPs au fost introduse in sol, in borcane cu capac, de unde periodic, au fost extrase, curatate si monitorizate din punct de vedere al masei (prin cantarire) si al diametrului, comparandu-se cu starea initiala.

Rezultatele obținute sunt prezentate în ceea ce urmează.

- **Evaluarea capacității de gonflare**

Experimentele de gonflare s-au efectuat în apă de la rețea și într-o soluție nutritivă comercială (Figura 7), la temperatura camerei ( $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) urmărindu-se creșterea masei în funcție de timpul de menținere în mediul de imersie (24 și 48 de ore).



**Figura 7.** Aspectul probelor imersate în apă (stânga) și soluția nutritivă (dreapta)

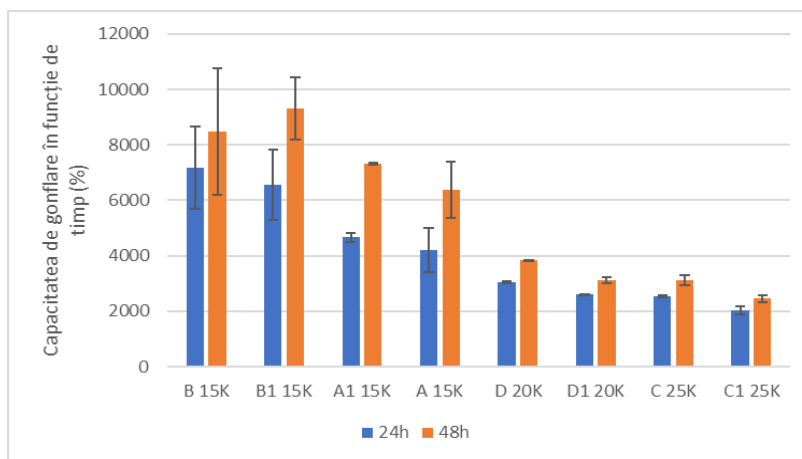


Figura 8. Capacitatea de gonflare în funcție de timp a probelor menținute în apă

În urma experimentului efectuat, se poate observa faptul că probele B 15K, B1 15K, A1 15K și A 15K au prezentat o capacitate mare de absorbție a apei (Figura 8), dar și a soluției nutritive (Figura 9) comparativ cu restul probelor studiate. Cu toate acestea, cantitatea de apă absorbită este de două ori mai mare decât cantitatea de soluție nutritivă absorbită, pentru toate probele studiate.

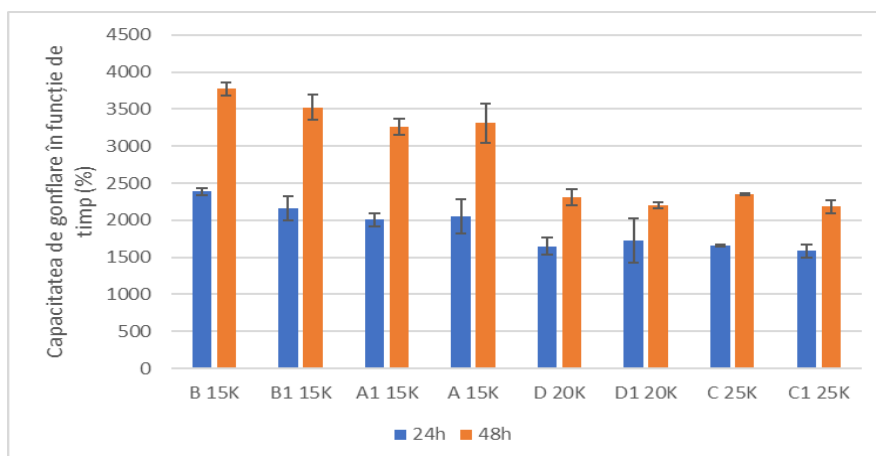


Figura 9. Capacitatea de gonflare în funcție de timp a probelor menținute în soluție nutritivă

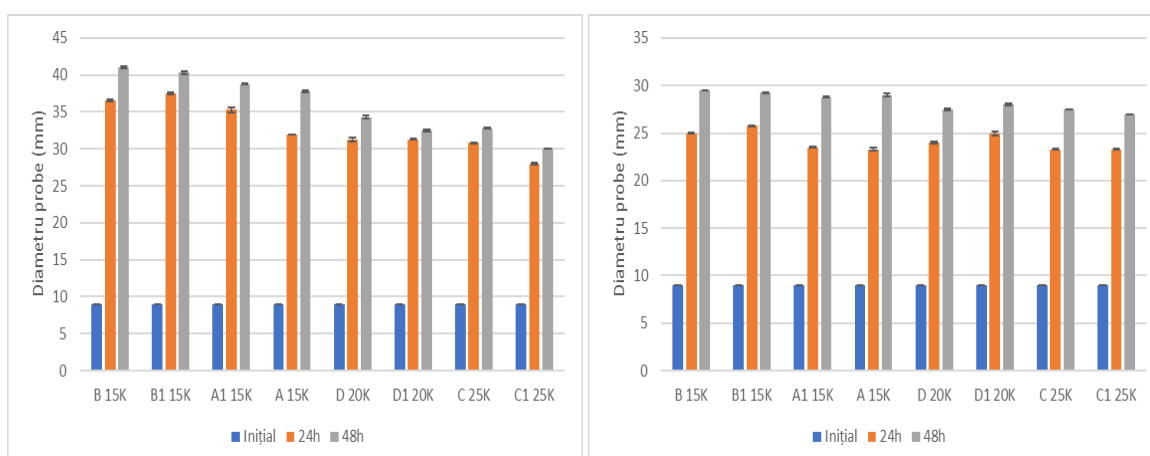


Figura 10. Diametrul probelor menținute în apă (stânga) și soluție nutritivă (dreapta) pe parcursul perioadei de testare



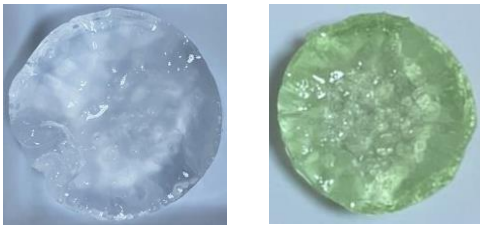


Figura 11. Aspectul probelor gonflate în apă (stânga) și soluție nutritivă (dreapta)

Valorile diametrului probelor sunt în concordanță cu rezultatele obținute în urma determinării greutateii probelor, observându-se creșterea acestuia pe parcursul perioadei de testare, creștere de până la 4 ori în cazul probelor menținute în apă și de până la 3 ori în cazul probelor menținute în soluție nutritivă. Aspectul probelor gonflate este redat în Figura 11.

- **Evaluarea capacității de eliberare apă și soluție de nutrienți**

În continuare, probele au fost scoase din apă și soluția nutritivă și au fost îngropate într-un sol natural (Figura 12) pentru a determina capacitatea de eliberare a acestora. Rezultatele obținute sunt prezentate în continuare.



Figura 12. Aspectul probelor gonflate în apă (stânga) și soluție nutritivă (dreapta) înainte de îngropare în sol

Valorile diametrului probelor sunt în concordanță cu rezultatele obținute în urma determinării greutateii probelor, observându-se creșterea acestuia pe parcursul perioadei de testare, creștere de până la 4 ori în cazul probelor menținute în apă și de până la 3 ori în cazul probelor menținute în soluție nutritivă. Aspectul probelor gonflate este redat în Figura 11.

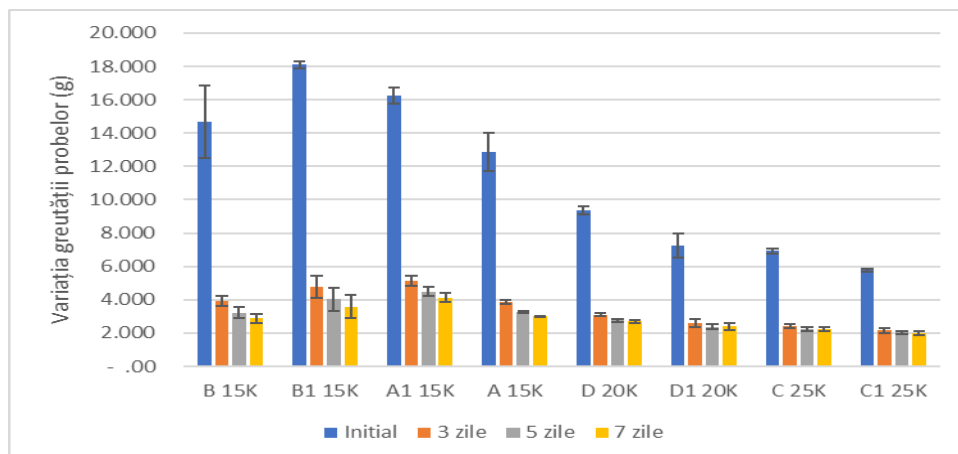


Figura 13. Variația greutateii probelor gonflate în apă, pe parcursul perioadei de analiză

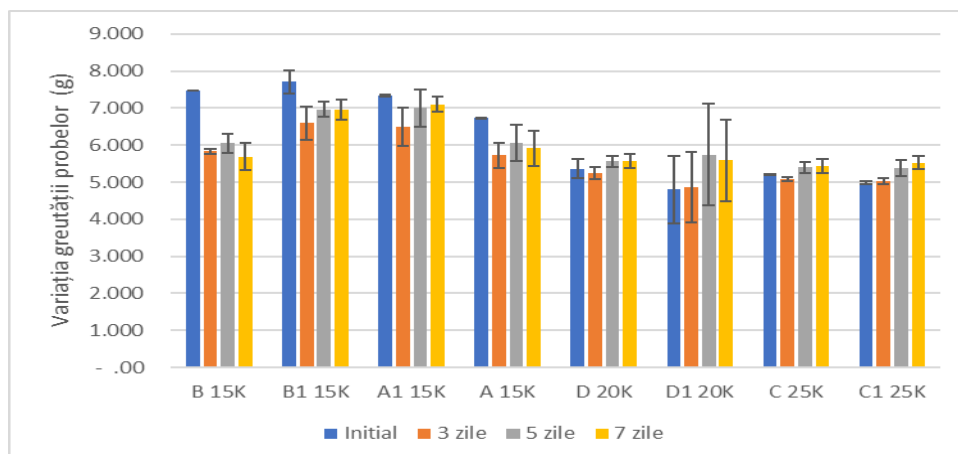


Figura 14. Variația greutateii probelor gonflate în soluție nutritivă, pe parcursul perioadei de analiză

Se poate observa că o cantitate mare de apă (mai mult de jumătate din cantitatea reținută) a fost eliberată de către probe în primele 3 zile de menținere în sol (Figura 13), după aceea eliberarea fiind lentă și în cantități mici. Legat de probele imersate în soluție nutritivă (Figura 14), poate fi observată o eliberare lentă și în cantități mici ale soluției, pentru toate probele testate. De asemenea se poate observa o creștere a greutateii probelor din sol, mai ales după 5 și 7 zile de la îngropare în sol și mai ales pentru variantele D 20k, D1 20k, C 25K, C1 25k. Cauza pentru aceste variații poate fi diferența de mod de obținere a BSPs.

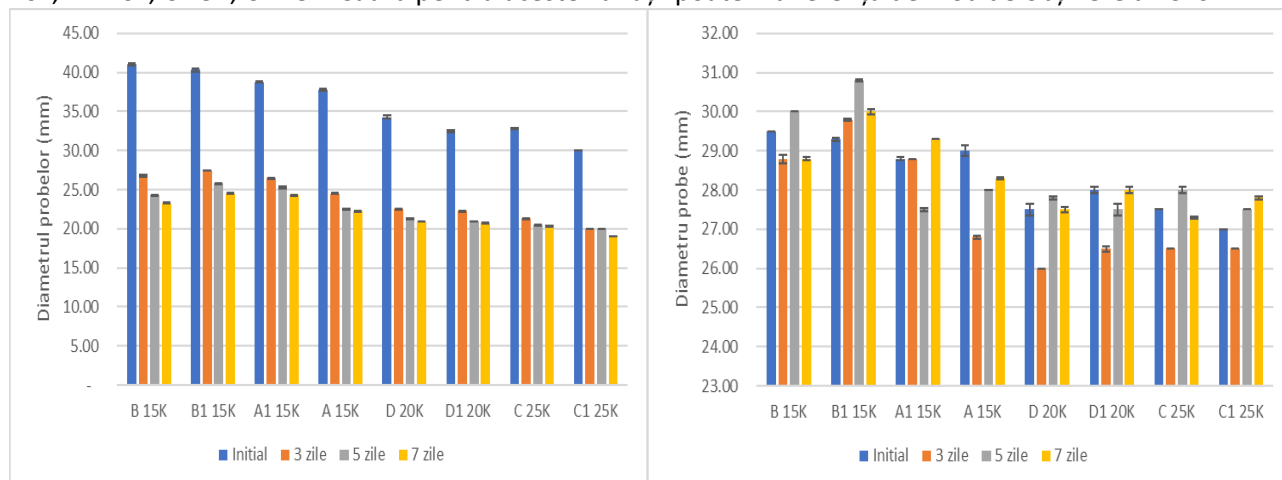


Figura 15. Diametrul probelor gonflate în apă (stânga) și soluție nutritivă (dreapta), pe parcursul perioadei de analiză

Valorile diametrului probelor corespund datelor obținute în urma măsurării greutateii acestora, pentru toate probele studiate.

Solul în care au fost îngropate probele gonflate în apă a fost analizat pentru determinarea umidității acestuia, pe parcursul perioadei de analiză. Valorile obținute sunt în concordanță cu rezultatele obținute în urma determinării eliberării apei în sol, crescând pe parcursul perioadei de analiză.

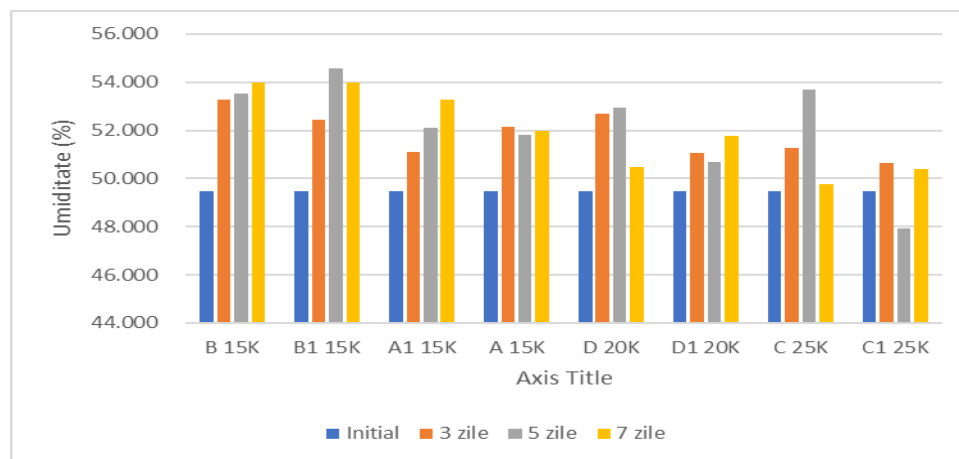


Figura 16. Umiditatea solului în care au fost menținute probele gonflate în apă

### Activitatea 1. 3. Elaborarea cerințelor tehnice finale ale BSP pentru controlul stresului hidric și nutrienților din sol, la nivel de laborator și obținerea modelului experimental de BSPs

#### 1.3.1. Elaborarea cerințelor tehnice finale ale BSPs, pentru controlul stresului hidric și nutrienților din sol, la nivel de laborator – CO (USAMV)

Pe baza rezultatelor obținute a fost observat faptul că probele B 15K, B1 15K, A1 15K și A 15K au prezentat o capacitate mare de absorbție a apei, dar și a soluției nutritive comparativ cu restul probelor studiate. În ceea ce privește eliberarea soluțiilor din hidrogeluri, s-a observat faptul că cea mai mare cantitate de apă și soluție nutritivă a fost eliberată în primele 3 zile de către toate probele; cu toate acestea se observă că probele B 15K, B1 15K, A1 15K și A 15K prezintă o cantitate mai mare de apă reținută la finalul

perioadei de testare demonstrând astfel o eliberare lentă și în cantități mici a apei. Legat de probele imersate în soluție nutritivă, poate fi observată o eliberare lentă și în cantități mici ale soluției, pentru toate probele testate.

### 1.3.2. - Obținerea modelului experimental de BSPs.

În această etapă a proiectului au fost realizate mai multe rețete pe baza cărora au fost obținute materiale superabsorbante degradabile, BSPs. Amestecurile monomerice au fost iradiate la diferite doze de EA, BSPs-urile obținute fiind caracterizate fizico-chimic și structural.

**Materiale:** utilizate pentru obținerea hidrogelurilor, BSPs-uri, sunt după cum urmează: (1) acid acrilic (AA): masă molară 72.06 g mol<sup>-1</sup>; densitate 1.051 g/mL; solubilitate în apă: miscibil; (2) carboximetil celuloza (CMC): M<sub>w</sub> ~90,000 și M<sub>w</sub> ~250,000; (3) acrilamida (AMD): masă molară 71.08 g mol<sup>-1</sup>; densitate 1.13 g/cm<sup>3</sup>; solubilitate în apă 2.04 kg/L la 25 °C; (4) alginat de sodiu (Alg.): masă molară 216.121 g mol<sup>-1</sup>; densitate 1.601 g/cm<sup>3</sup>; solubilitate în apă: max.2% față de substanța uscată; (5) persulfat de potasiu (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>): masă molară 270.322 g mol<sup>-1</sup>; densitate 2.477 g/cm<sup>3</sup>; solubilitate în apă 1.75 g/100 mL la 0 °C), - cu rol de inițiator; (6) trimetilpropan trimetacrilat (TMPT): masă molară 338.4 g mol<sup>-1</sup>, cenușă 22 %, pH 9.2, densitate 1.36 g cm<sup>-3</sup>, agent activ 75 ± 3 %, utilizat ca agent de reticulare;

**Prepararea amestecurilor:** Soluțiile monomerice au fost obținute la temperatura camerei prin amestecarea monomerilor până la obținerea unei soluții omogene folosind un agitator magnetic.

**Iradierea amestecurilor:** Soluțiile monomerice au fost introduse în seringi medicale (10 ml) cu diametrul de 1,5 mm și iradiate în condiții atmosferice și la temperatura camerei de 25 °C. Iradierea s-a realizat în următoarele condiții:

- **Energia cinetică E<sub>c</sub>** a EA exprimată în MeV - E<sub>c</sub> = **5.5 MeV**; Suprafața utilă în plan orizontal (**geometria de iradiere sau dimensiunile secțiunii transversale**, care delimitează suprafața **probei de iradiat**) - suprafața de **100x100 mm<sup>2</sup>**; Distanța față de fereastra de ieșire a acceleratorului și suprafața probei de iradiat, **H = 680 mm**; **Parcursul util R<sub>u</sub>** al EA în substanța iradiată și impune limita maximă pentru grosimea stratului probei de iradiat – Grosimea stratului de materiale este **R<sub>u</sub> = 25 mm**; (aceste condiții au fost păstrate în toate experimentele)
- **Debitul dozei D\*** exprimat în Gy/s sau J/kg.s - **D\* = 1.5 – 3.5 kGy/min**;
- **Doza absorbită D** exprimată în Gy sau J/kg - **D = 5 – 35 kGy**;

**Caracterizarea amestecurilor:** Pentru a fi caracterizate d.p.d.v. fizico-chimic și structural, după iradiere, hidrogelurile au fost lasate timp de 24h la temperatura camerei și apoi tăiate în piese de 3-4 mm și uscate în etuvă timp de 24-48 h la temperatura de 50-55°C. S-au determinat următoarele: fracția de gel (G), gradul de gonflare în funcție de timp și gradul de gonflare la echilibru (S<sub>max.</sub>), conținutul apei la echilibru (EWC), cinetica I și II de gonflare, tipul difuziei solventului în hidrogel (n, k și D), parametrii de rețea (masă molară medie dintre legături, M<sub>c</sub>, densitatea de reticulare - q, dimensiunea ochiului rețelei - ξ și porozitatea P)

#### **Experimentari privind obținerea de BSPs prin iradiere cu EA**

Unul dintre obiectivele proiectului este acela de a obține la nivel de laborator prin iradierea EB a unui produs nou, BSPs, cu rol de hidratare și biostimulant asupra solului și plantelor. Pentru aceasta, în experimente am impus 2 proprietăți, și anume ca fracție de gel >75% și absorbția apei la echilibru, S<sub>max.</sub>>6000%.

Au fost obținute și caracterizate mai multe tipuri de BSPs pe baza unor rețete diferite.

#### **Experiment 1.**

##### **Prepararea și iradierea BSPs.**

**Tabelul 2.** Detalii privind reactivii utilizați și denumirea BSPs

Cod soluții	Cod BSPs	(g) reactivi / 100 ml soluție				Doza de EA (kGy)
		Alg. (g)	AAc. (g)	AMD (g)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + TMPT	
H1R1	H1R1-D1	1	12.5	18.75	0.025+0.02	5
	H1R1-D2					6
H1R2	H1R2-D1		18.75			5
	H1R2-D2		6			
H2R1	H2R1-D1	2	12.5	18.75	0.025+0.02	5
	H2R1-D2					6
H2R2	H2R2-D1		18.75			5
	H2R2-D2					6

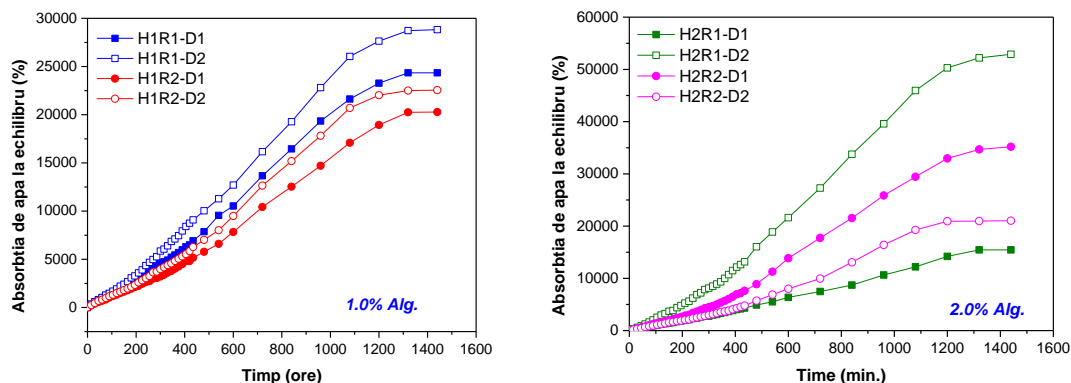
Soluțiile monomerică obținute (conform rețetei de mai sus) au fost introduse în seringi medicale (10 ml) cu diametrul de 1,5 mm și iradiate în condiții atmosferice și la temperatura camerei de 25 °C. Iradierea s-a realizat în următoarele condiții:

- *Energia cinetică*  $E_c$  a EA exprimată în MeV -  $E_c = 5.5 \text{ MeV}$ ; Suprafața utilă în plan orizontal: **100x100 mm<sup>2</sup>**; Distanța față de fereastra de ieșire a acceleratorului, **H = 680 mm**;
- *Debitul dozei*  $D^*$  exprimat în Gy/s sau J/kg.s -  $D^* = 2.35 - 2.45 \text{ kGy/min}$ ;
- *Doza absorbită*  $D$  exprimată în Gy sau J/kg - **D = 5kGy și 6kGy**;

### Caracterizarea BSP-urilor – rezultate:

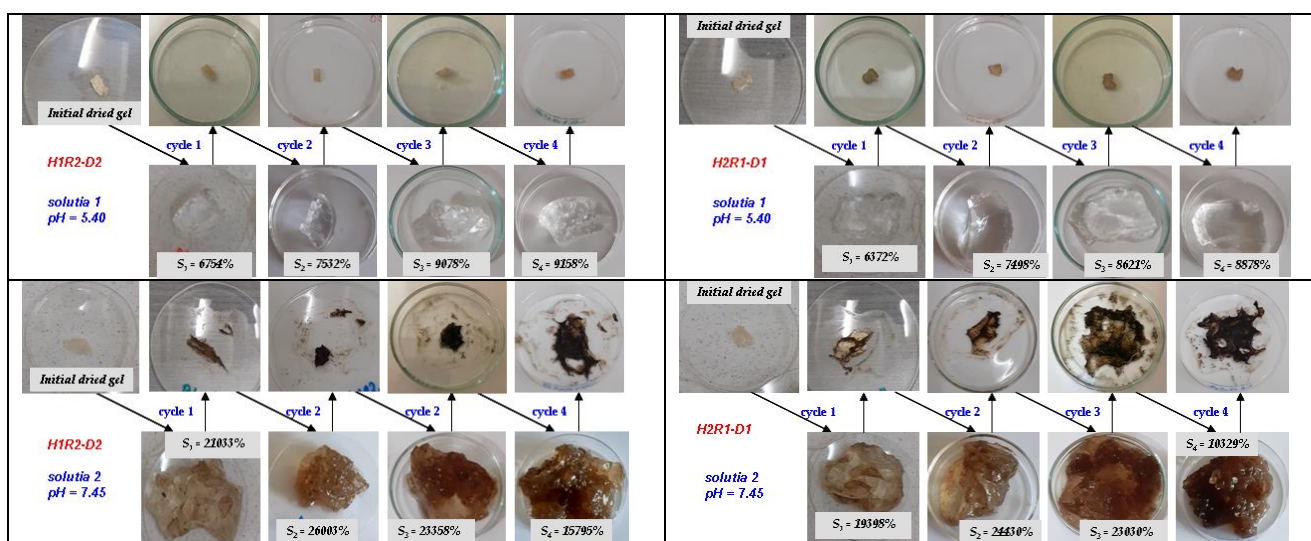
**Tabel 3:** Fracția de gel (G), densitatea de reticulare ( $\rho$ ), porozitatea (P), dimensiunea porilor ( $\xi$ ), gradul de gonflare la echilibru ( $S_{max}$ ) și procentul de apă conținut la echilibru (EWC) :

D (kGy)	Cod BSPs	G (%)	$\rho \cdot 10^4$	P(%)	$\xi$ (nm)	$S_{max}$ (%)	EWC(%)
5	H1R1-D1	81.39	1.08	99.74	486	24347	99.59
6	H1R1-D2	82.64	0.77	99.77	611	28826	99.65
5	H1R2-D1	89.46	1.66	99.65	371	20276	99.51
6	H1R2-D2	92.21	1.50	99.64	396	22555	99.56
5	H2R1-D1	79.55	1.42	99.73	432	15460	99.36
6	H2R1-D2	81.75	0.72	99.80	688	52882	99.81
5	H2R2-D1	80.76	5.30	99.79	844	35194	99.72
6	H2R2-D2	87.35	1.42	99.67	431	21029	99.53



**Figura 17.** Gonflarea în apă distilată a BSP-urilor până la atingerea echilibrului ( $S_{max}$ )

Ca BSP-urile să poată fi utilizate ca agenți de hidratare și fertilizare a solurilor în condiții reale, ele trebuie să îndeplinească o serie de condiții: degradabilitate, lipsa de toxicitate și să poată fi utilizate în mai multe cicluri de absorbție-eliberare de apă.

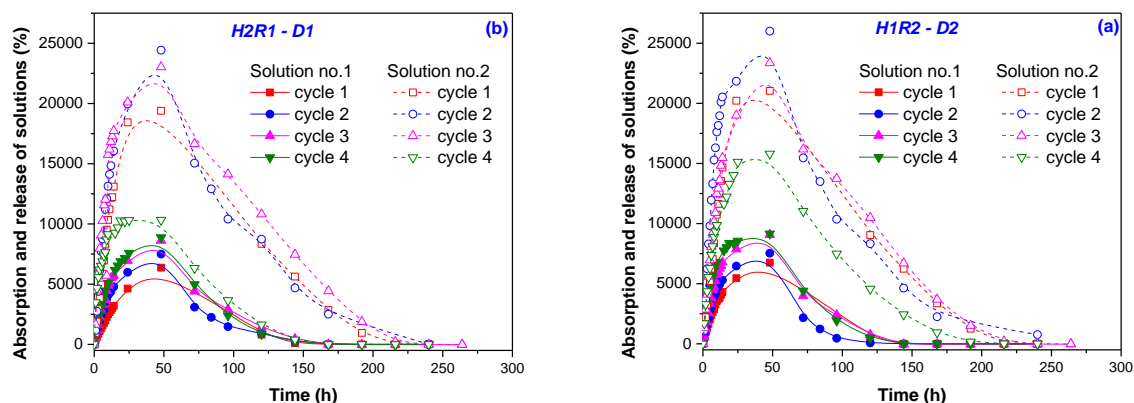


**Figura 18.** Fotografii în timpul experimentelor succesive de absorbție și eliberare.

In acest scop, s-au efectuat experimente succesive de absorbtie – eliberare la 25 °C folosind doua solutii apoase diferite de nutrienti:

- Solutia 1: pe baza de lichid fertilizator pentru flori de balcon produs de AGRO CS ROMANIA S.R.L (compozitie: azot - fosfor – potasiu: 4-2-3). Solutia apoasa a fost realizata conform producatorului si anume 15 ml/1000 ml apa (**pH=5.40**);
- Solutia 2 obtinuta pe baza de lichid, producator Biopon (compozitie biohumus natural pentru legume si verdeturi - produs organic, 100% natural). Solutia apoasa a fost realizata conform producatorului si anume 120 ml/1000 ml apa (**pH=7.45**);

Pentru acest test au fost selectate doua tipuri de BSP-uri si anume H1R2-D2 care prezinta cea mai mare fractie de gel (92.21%) si H2R1-D1 cu cea mai mica fractie de gel (79.55 %). Fotografii ale BSP sunt pe toata perioada de testare sunt prezentate in [Figura 18](#), iar [Figura 19](#) prezinta dinamica de gonflare-pierdere de apa pentru cele doua tipuri de BSP.



**Figura 19.** Absorbția și pierderea de apă în funcție de timp.

Hidrogelurile prezentate în experimental 1 conțin acrilamidă. Obiectivul proiectului constă în obținerea unor materiale polimerice degradabile și lipsite de toxicitate. Din acest motiv în cele ce urmează prezentăm obținerea de diverse tipuri de BSP pe baza de alginat de sodiu, acid acrilic și carboximetil celuloză.

## Experiment 2.

### Prepararea și iradierea BSPs.:

**Tabelul 4.** Detalii privind reactivii utilizați și denumirea BSPs

Cod solutii	Cod hidrogeluri	(g) reactivi / 100 ml solutie				Doza de iradiere (kGy)
		Alg. (g)	AAc. (g)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)	TMPT (g)	
Sol. 1	1D <sub>1</sub> ...1D <sub>5</sub>	0.5	20	0.1	-	12.5 (D <sub>1</sub> ) 15.0 (D <sub>2</sub> ) 17.5 (D <sub>3</sub> ) 20.0 (D <sub>4</sub> ) 25.0 (D <sub>5</sub> )
Sol. 1T	1TD <sub>1</sub> ...1TD <sub>5</sub>				0.1	
Sol. 2	2D <sub>1</sub> ...2D <sub>5</sub>	1			-	
Sol. 2T	2TD <sub>1</sub> ...2TD <sub>5</sub>				0.1	
Sol. 3	2D <sub>1</sub> ...2D <sub>5</sub>	1.5			-	
Sol. 3T	2TD <sub>1</sub> ...2TD <sub>5</sub>				0.1	
Sol. 4	4D <sub>1</sub> ...4D <sub>5</sub>	2			-	
Sol. 4T	4TD <sub>1</sub> ...4TD <sub>5</sub>				0.1	

Nota: Alg = alginat de sodiu; AAc = acid acrilic; K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = persulfat de potasiu (initiator); TMPT = trimetilolpropan-trimetacrilat (monomer polifuncțional, co-agent de reticulare)

Soluțiile monomerice obținute (conform rețetei de mai sus) au fost introduse în seringi medicale (10 ml) cu diametrul de 1,5 mm și iradiate în condiții atmosferice și la temperatura camerei de 25 °C. Iradierea s-a realizat în următoarele condiții:

- *Energia cinetică E<sub>c</sub>* a EA exprimată în MeV - **E<sub>c</sub> = 5.5 MeV**; Suprafața utilă în plan orizontal: **100x100 mm<sup>2</sup>**; Distanța față de fereastră de ieșire a acceleratorului, **H = 680 mm**;
- *Debitul dozei D\** exprimat în Gy/s sau J/kg.s - **D\* = 2.4 – 2.75 kGy/min**;
- *Doza absorbită D* exprimată în Gy sau J/kg - **D = 12.5-25 kGy**;

### Caracterizarea BSP-urilor – rezultate:

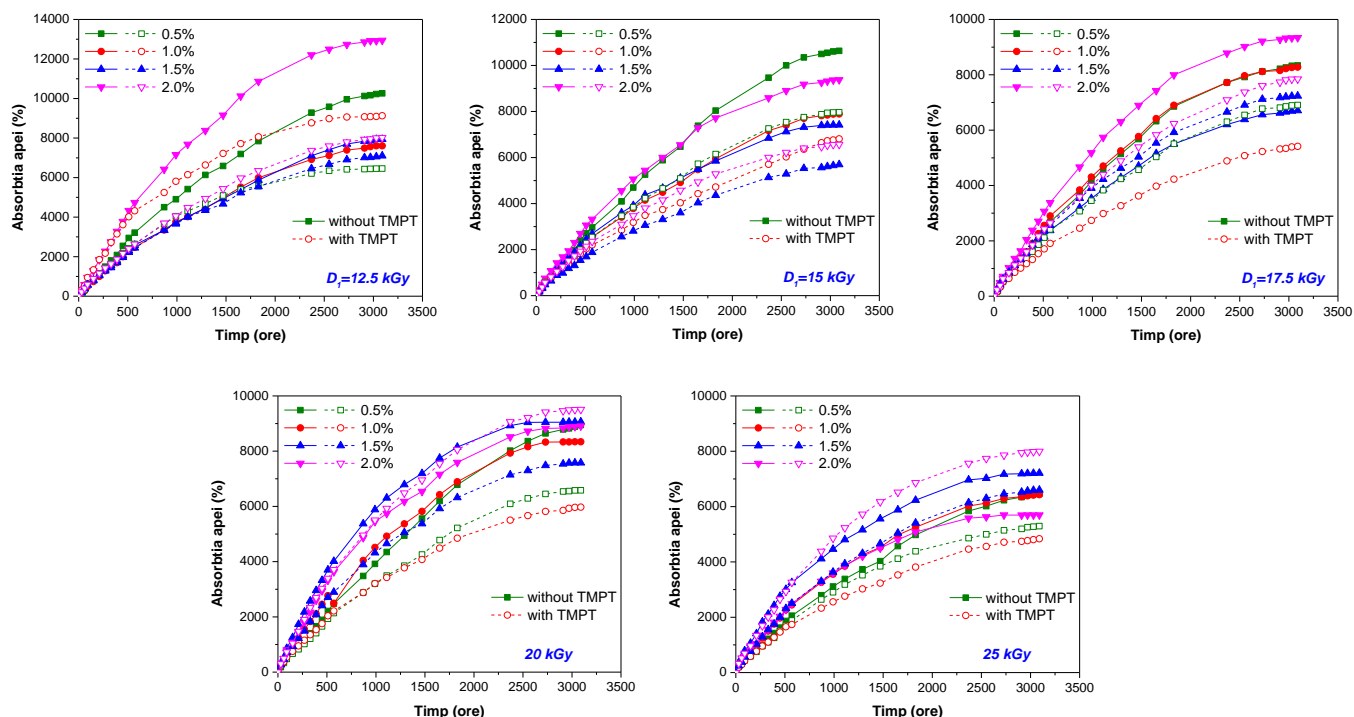
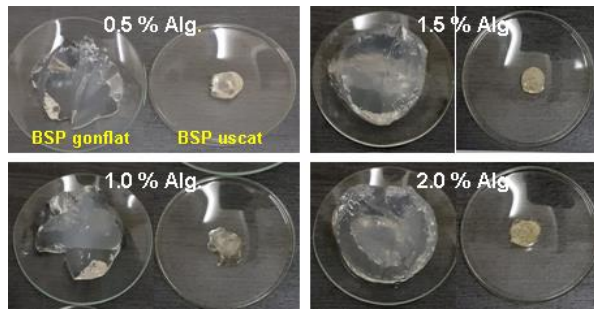
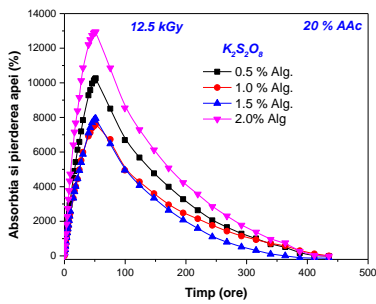


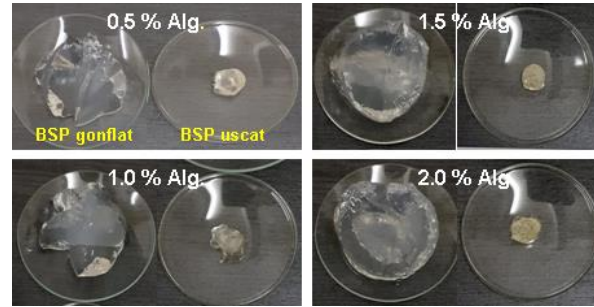
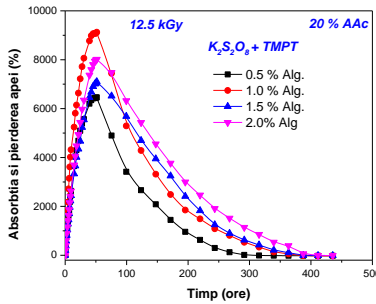
Figura 20. Absorbția apei funcție de timpul de imersare:

Tabelul 5. Fracția de gel (G), densitatea de reticulare (q), porozitatea (P), dimensiunea porilor ( $\xi$ ), gradul de gonflare la echilibru ( $S_{max}$ ) și procentul de apă conținut la echilibru (EWC) pentru materialele sintetizate:

D (kGy)	$K_2S_2O_8$						$K_2S_2O_8 + TMPT$					
	G (%)	$q \cdot 10^4$	P (%)	$\xi$ (nm)	$S_{max}$ (%)	EWC (%)	G (%)	$q \cdot 10^4$	P (%)	$\xi$ (nm)	$S_{max}$ (%)	EWC (%)
0.5 % alginat de sodiu												
12.5	85.09	1.10	99.03	136.39	10263	99.02	83.06	2.57	98.45	77.85	6458	98.47
15	88.18	1.03	99.06	142.34	10634	99.06	87.27	1.77	98.75	100.50	7968	98.75
17.5	89.59	1.50	98.80	109.07	8338	98.80	88.22	2.16	98.55	86.81	6908	98.55
20	93.87	1.26	98.88	121.85	8946	98.87	92.43	2.23	98.48	84.00	6583	98.49
25	94.90	2.44	98.33	76.60	6460	98.45	92.82	3.14	98.11	65.93	5293	98.11
1.0 % alginat de sodiu												
12.5	82.84	1.94	98.69	21.82	7606	98.68	79.66	1.45	25.61	98.90	9126	98.91
15	89.58	1.82	98.73	22.54	7892	98.74	88.28	3.02	17.74	98.34	6810	98.52
17.5	89.05	1.58	98.79	24.15	8277	98.79	90.36	3.47	16.56	98.15	5413	98.15
20	92.56	1.48	98.80	24.94	8339	98.81	90.32	2.76	18.56	98.33	5974	98.32
25	89.43	2.61	98.31	18.80	6430	98.45	95.04	2.91	18.05	98.23	4836	97.93
1.5 % alginat de sodiu												
12.5	87.23	1.87	98.74	22.84	7936	98.74	86.28	2.33	20.71	98.59	7103	98.59
15	89.12	2.10	98.65	21.52	7418	98.67	88.43	3.46	17.01	98.24	5696	98.23
17.5	89.26	2.38	98.51	20.22	6709	98.51	89.01	2.14	21.63	98.62	7237	98.63
20	91.55	1.33	98.90	27.08	9061	98.91	89.83	1.87	23.11	98.68	7577	98.69
25	91.86	2.56	98.36	19.50	7212	98.63	93.22	2.31	20.81	98.47	6600	98.49
2.0 % alginat de sodiu												
12.5	83.29	0.82	99.23	35.29	12943	99.23	84.38	1.95	98.75	23.23	8016	98.75
15	87.41	1.44	98.93	26.65	9376	98.93	85.91	2.77	98.48	19.47	6567	98.48
17.5	90.30	1.38	98.93	27.29	9341	98.93	88.72	1.92	98.73	23.41	7845	98.72
20	90.77	1.42	98.88	26.86	8907	98.88	89.79	1.30	98.95	28.47	9508	98.95
25	93.13	2.37	98.46	20.78	5697	98.27	92.53	2.01	98.61	22.84	7996	98.76



**Figura 21.** Absorbția și pierderea de apă: D=12.5 kGy (agent de reticulare:  $K_2S_2O_8$ )



**Figura 22.** Absorbția și pierderea de apă: D=12.5 kGy (agent de reticulare:  $K_2S_2O_8$  + TMPT)

Conform cerințelor minime privind proprietățile BSP-urilor și anume G (fracție de gel) >75% și absorbția apei la echilibru,  $S_{max} > 6000\%$ , cam toate hidrogelurile sintetizate îndeplinesc aceste condiții.

Pentru toate BSP-urile s-a urmărit și “pierderea de apă” la temperatura camerei. Pentru aceasta, hidrogelurile gonflabile au fost lăuate la temperatura camerei și cântărite periodic, până când nu s-a mai înregistrat nicio modificare de masă. În **Figurile 18 și 19** am ales să reprezentăm gonflarea până la echilibru și pierderea de apă pentru toate BSP-urile obținute la doza de 12.5 kGy, atât pentru cele cu  $K_2S_2O_8$  cât și pentru cele cu  $K_2S_2O_8$  + TMPT ca și agenți de polimerizare și reticulare. Gonflarea maximă s-a obținut după 52 de ore, iar apa a fost eliberată complet în aproximativ 400 de ore.

### Experiment 3.

#### Prepararea și iradierea BSPs.:

**Tabelul 6.** Detalii privind reactivii utilizați și denumirea BSPs

Cod soluții	Cod hidrogeluri	(g) reactivi / 100 ml soluție				Doza de iradiere (kGy)
		Alg. (g)	AAC. (g)	$K_2S_2O_8$ (g)	TMPT (g)	
Sol. 5	1D <sub>1</sub> ...1D <sub>5</sub>	0.5	40	0.1	-	5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11 ; 12 ; 12.5 ; 13
Sol. 5T	1TD <sub>1</sub> ...1TD <sub>5</sub>				0.1	
Sol. 6	2D <sub>1</sub> ...2D <sub>5</sub>	1			-	
Sol. 6T	2TD <sub>1</sub> ...2TD <sub>5</sub>				0.1	
Sol. 7	2D <sub>1</sub> ...2D <sub>5</sub>	1.5			-	
Sol. 7T	2TD <sub>1</sub> ...2TD <sub>5</sub>				0.1	
Sol. 8	4D <sub>1</sub> ...4D <sub>5</sub>	2			-	
Sol. 8T	4TD <sub>1</sub> ...4TD <sub>5</sub>				0.1	

Nota: Alg = alginat de sodiu; AAC = acid acrilic;  $K_2S_2O_8$  = persulfat de potasiu (initiator); TMPT = trimetilolpropan-trimetacrilat (monomer polifuncțional, co-agent de reticulare)

Soluțiile monomerice obținute (conform rețetei de mai sus) au fost introduse în seringi medicale (10 ml) cu diametrul de 1,5 mm și iradiate în condiții atmosferice și la temperatura camerei de 25 °C. Iradierea s-a realizat în următoarele condiții:

- **Energia cinetică  $E_c$**  a EA exprimată în MeV -  $E_c = 5.5$  MeV; Suprafața utilă în plan orizontal: **100x100 mm<sup>2</sup>**; Distanța față de fereastră de ieșire a acceleratorului, **H = 680 mm**;
- **Debitul dozei  $D^*$**  exprimat în Gy/s sau J/kg.s -  $D^* = 2.1 - 2.75$  kGy/min;
- **Doza absorbită  $D$**  exprimată în Gy sau J/kg - **D = 5-13 kGy**;

#### Caracterizarea BSP-urilor – rezultate:

In Figura 23 sunt prezentate fotografiile ale materialelor dupa obtinere prin iradiere cu EA (solutiile plasate in seringi de unica folosinta de 10 ml cu diametrul de 1,5 mm), scoase din seringa si taiate in piese cilindrice de 3-4 mm. Dupa uscare in etuva timp de 24-48 h la temperatura de 50-55°C, pisele sub forma de discuri (si ajunse la masa constanta) au fost utilizate pentru caracterizare.

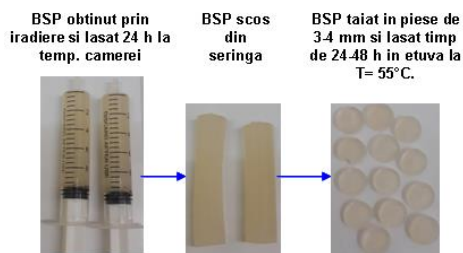
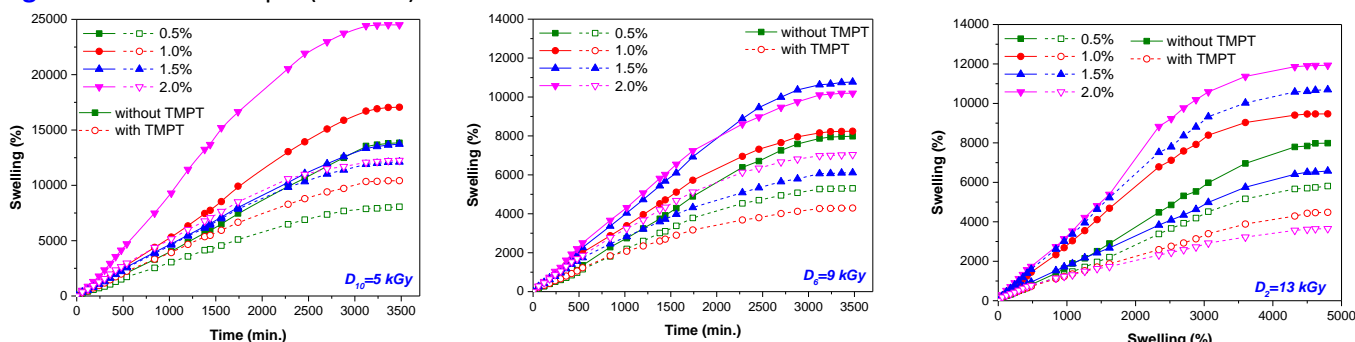


Figura 23. BSP obtinut prin iradiere cu EA

In Tabelul 7 sunt prezentate valorile obtinute pentru fractia de gel (G), densitatea de reticulare (q), porozitatea (P), dimensiunea porilor ( $\xi$ ), gradul de gonflare la echilibru ( $S_{max}$ ) si procentul de apa continut la echilibru (EWC), iar in Figura 24 se prezinta absorbtia apei functie de timp pana cand probele ajung la gonflare maxima ( $S_{max}$ ).

Figura 24. Absorbtia apei (selectie):



Tabelul 7. Fractia de gel (G), densitatea de reticulare (q), porozitatea (P), dimensiunea porilor ( $\xi$ ), gradul de gonflare la echilibru ( $S_{max}$ ) si procentul de apa continut la echilibru (EWC) pentru materialele sintetizate (selectie):

D (kGy)	G (%)	q*10 <sup>4</sup>	P(%)	$\xi$ (nm)	$S_{max}$ (%)	EWC(%)						
	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>						K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + TMPT					
0.5 % alginat de sodiu												
5	89.14	0.65	99.28	195.25	13842	99.27	89.00	1.73	98.76	101.86	8058	98.75
7	89.44	0.40	99.44	272.16	17878	99.44	93.93	2.37	98.47	81.34	6548	98.48
9	94.40	1.46	98.75	108.76	7981	98.76	93.53	3.12	98.12	66.15	5307	98.14
11	92.23	1.21	98.81	26.78	8434	98.81	91.84	7.14	96.89	11.22	3213	96.94
13	92.73	1.18	98.75	27.14	7986	98.74	93.01	2.14	98.28	20.47	5813	98.28
1.0 % alginat de sodiu												
5	87.21	0.475	99.41	44.05	17059	99.41	91.77	1.148	99.04	28.77	10424	99.04
7	90.35	0.455	99.41	45.04	16962	99.41	94.66	2.142	98.59	21.06	7089	98.60
9	90.67	1.441	98.79	25.30	8244	98.80	90.15	4.762	97.67	14.12	4297	97.72
11	90.93	0.793	99.09	34.11	11011	99.08	92.47	2.401	98.33	19.89	5971	98.33
13	92.70	0.912	98.94	31.79	9470	98.95	94.66	3.568	97.77	16.32	4478	97.79
1.5 % alginat de sodiu												
5	92.03	0.718	99.27	36.83	13726	99.27	93.42	0.916	99.17	33.05	12113	99.17
7	89.03	0.558	99.35	41.79	15401	99.35	94.48	1.607	98.83	24.96	8512	98.83
9	93.20	0.937	99.07	32.24	10773	99.07	91.53	2.616	98.36	19.56	6110	98.38
11	92.05	0.837	99.08	34.11	10907	99.09	93.41	2.024	98.51	22.24	6705	98.52
13	95.43	1.804	98.48	23.23	6574	98.49	92.29	0.788	99.06	35.65	10695	99.07
2.0 % alginat de sodiu												
5	87.44	0.275	99.59	61.04	24504	99.59	92.35	0.987	99.15	32.63	12247	99.18
7	89.09	0.615	99.33	40.83	14852	99.33	97.14	1.009	99.12	32.27	11319	99.11
9	92.56	1.068	99.02	30.97	10193	99.02	92.20	2.102	98.58	22.36	7039	98.59
11	90.01	0.905	99.06	33.64	10638	99.06	93.21	3.364	98.06	17.68	5142	98.08
13	91.30	0.656	99.16	39.53	11935	99.17	94.93	5.557	97.26	13.75	3650	97.31



In Figura 25 sunt prezentate fotografiile ale BSP-urilor obtinute la doza de iradiere de 5 kGy si gonflata la echilibru ( $S_{max}$ ). Discurile de hidrogel obtinute cu  $K_2S_2O_8$  ca si agent de reticulare au prezentat un diametru initial (inainte de imersie in apa distilata) de 11,08; 11,73; 11,35 si 11,56 pentru 0.5% Alg., 1.0% Alg., 1.5% Alg. si respectiv 2.0 % Alg., iar cele obtinute cu  $K_2S_2O_8$  + TMPT ceva mai mic si anume de 10,33; 10,26; 10,91 si 10,22 pentru aceleasi concentratii de alginat de sodiu.

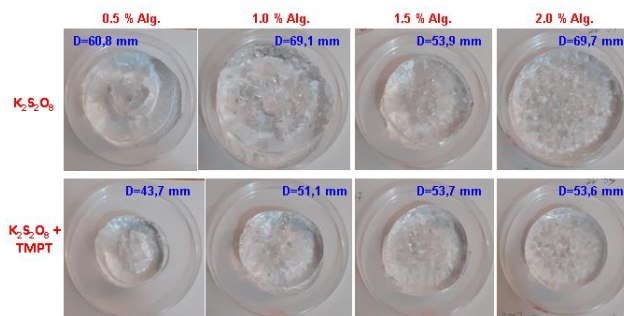


Figura 25. Fotografii ale BSP-urilor obtinute la D=5 kGy gonflata la echilibru ( $S_{max}$ )

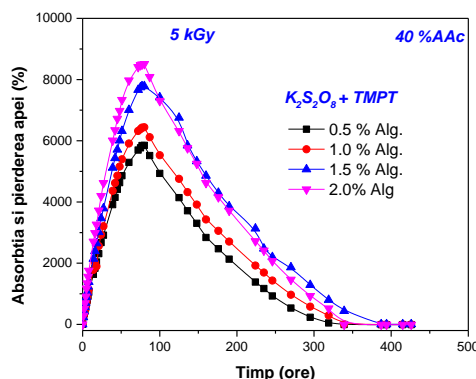
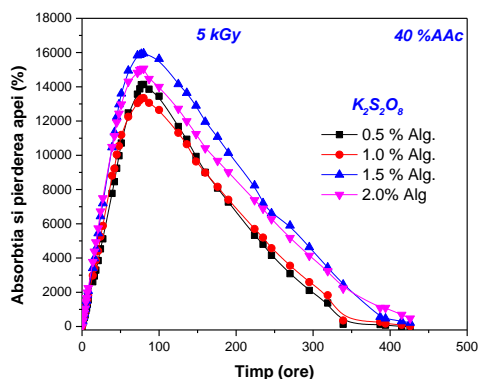


Figura 26. Absorbția și pierderea de apă pentru BSP-uri (D = 5 kGy).

In Figura 26 sunt redată dinamica de gonflare la echilibru și pierderea de apă tot pentru BSP-uri obținute la doza de iradiere de 5 kGy. Gonflarea maximă s-a obținut după 60 de ore, iar apa a fost eliberată complet în aproximativ 400 de ore.

#### Experiment 4.

##### Prepararea și iradierea BSPs.:

Tabelul 8. Detalii privind reactivii utilizați și denumirea BSPs

Cod soluții	Cod hidrogeluri	(g) reactivi / 100 ml soluție					Doza de iradiere (kGy)
		Alg. (g)	CMC (g)	AAC. (g)	$K_2S_2O_8$ (g)	NN'bis (g)	
Sol. 9	9D <sub>1</sub> ...9D <sub>3</sub>	0.5	1	5	0.1	-	20; 25; 30
Sol. 13	13D <sub>1</sub> ...13D <sub>3</sub>					0.1	
Sol. 10	10D <sub>1</sub> ...10D <sub>3</sub>	1				-	
Sol. 14	14D <sub>1</sub> ...14D <sub>3</sub>					0.1	
Sol. 11	11D <sub>1</sub> ...11D <sub>3</sub>	1.5				-	
Sol. 15	15D <sub>1</sub> ...15D <sub>3</sub>					0.1	
Sol. 12	12D <sub>1</sub> ...12D <sub>3</sub>	2				-	
Sol. 16	16D <sub>1</sub> ...16D <sub>3</sub>					0.1	

Nota: Alg = alginat de sodiu; AAC = acid acrylic; CMC = carboximetil celuloza;  $K_2S_2O_8$  = persulfat de potasiu (initiator); N,N'-metilenbisacrilamida (agent de reticulare)

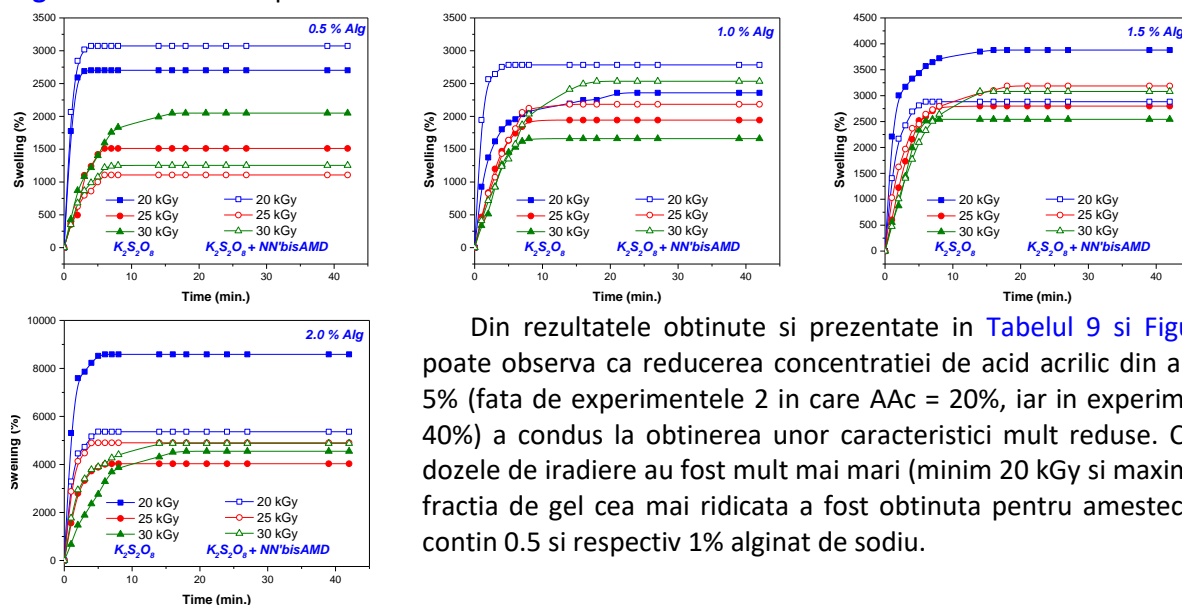
Soluțiile monomerică obținute (conform rețetei de mai sus) au fost introduse în seringi medicale (10 ml) cu diametrul de 1,5 mm și iradiate în condiții atmosferice și la temperatura camerei de 25 °C. Iradierea s-a realizat în următoarele condiții:

- Energia cinetică  $E_c$  a EA exprimată în MeV -  $E_c = 5.5$  MeV; Suprafața utilă în plan orizontal: **100x100 mm<sup>2</sup>**; Distanța față de fereastră de ieșire a acceleratorului, **H = 680 mm**;
- Debitul dozei  $D^*$  exprimat în Gy/s sau J/kg.s -  $D^* = 2.35 - 2.45$  kGy/min;
- Doza absorbită  $D$  exprimată în Gy sau J/kg - **D = 20 kGy, 25 kGy și 30 kGy**;

##### Caracterizarea BSP-urilor – rezultate:

In Tabelul 9 sunt prezentate valorile obținute pentru fracția de gel (G), densitatea de reticulare ( $q$ ), porozitatea (P), dimensiunea porilor ( $\xi$ ), gradul de gonflare la echilibru ( $S_{max}$ ) și procentul de apă conținut la echilibru (EWC), iar în Figura 27 se prezintă absorbția apei funcție de timp până când probele ajung la gonflare maximă ( $S_{max}$ ).

Figura 27. Absorbtia apei:



Din rezultatele obtinute si prezentate in Tabelul 9 si Figura 27 se poate observa ca reducerea concentratiei de acid acrilic din amestec la 5% (fata de experimentele 2 in care AAC = 20%, iar in experiment nr. 3, 40%) a condus la obtinerea unor caracteristici mult reduse. Chiar daca dozele de iradiere au fost mult mai mari (minim 20 kGy si maxim 30 kGy), fractia de gel cea mai ridicata a fost obtinuta pentru amestecurile care contin 0.5 si respectiv 1% alginat de sodiu.

Tabelul 9. Fractia de gel (G), densitatea de reticulare (q), porozitatea (P), dimensiunea porilor ( $\xi$ ), gradul de gonflare la echilibru ( $S_{max}$ ) si procentul de apa continut la echilibru (EWC) pentru materialele sintetizate:

D (kGy)	$K_2S_2O_8$						$K_2S_2O_8 + NN'bisAMD$					
	G (%)	$q \cdot 10^4$	P (%)	$\xi$ (nm)	$S_{max}$ (%)	EWC (%)	G (%)	$q \cdot 10^4$	P (%)	$\xi$ (nm)	$S_{max}$ (%)	EWC (%)
0.5 % alginat de sodiu												
20	66.94	17.56	96.30	20.23	2702	96.43	71.35	13.80	96.75	23.79	3073	96.85
25	84.90	53.67	93.39	9.62	1512	93.80	83.23	99.69	90.97	6.41	1107	91.72
30	74.83	28.14	95.12	14.63	2050	95.35	81.41	73.72	92.02	7.74	1253	92.61
1.0 % alginat de sodiu												
20	74.72	24.20	95.76	17.51	2359	95.93	68.27	17.69	96.41	21.59	2785	96.53
25	79.67	35.09	94.85	13.66	1943	95.11	76.13	28.55	95.38	15.67	2184	95.62
30	63.70	45.10	93.98	11.47	1661	94.32	74.97	20.00	96.06	19.70	2535	96.21
1.5 % alginat de sodiu												
20	66.31	10.08	97.42	33.52	3880	97.49	68.13	17.48	96.53	23.11	2883	96.65
25	66.76	18.71	96.40	22.07	2798	96.55	69.82	42.44	94.47	12.77	3188	96.96
30	65.91	20.97	96.07	20.26	2542	96.22	69.98	14.63	96.75	25.80	3080	96.86
2.0 % alginat de sodiu												
20	53.43	2.54	98.84	90.58	8585	98.85	57.96	5.85	98.14	51.07	5362	98.17
25	69.03	9.81	97.52	35.93	4032	97.58	60.76	6.87	97.96	45.77	4904	98.00
30	63.49	7.46	97.80	42.88	4551	97.85	65.39	6.57	97.95	46.72	4879	97.99

In ceea ce priveste gradul de gonflare in apa la echilibru  $S_{max}$  (%) cele mai mari valori au fost obtinute pentru BSP-urile obtinute la 20 kGy. Insa aceste BSP-uri au o caracteristica importanta: absorbtia apei la echilibru s-a atins intr-un timp foarte scurt, de doar 5-6 ore.

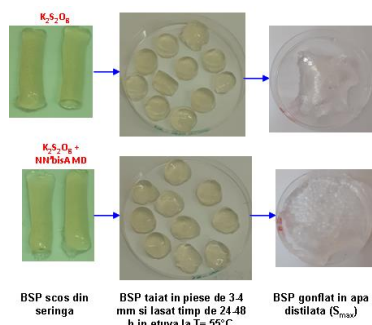


Figura 28. BSP obtinut prin iradiere cu EA.

In Figura 28 sunt prezentate fotografiile ale BSP-urilor obtinute la 20 kGy (doza de iradiere) cu cele doua tipuri de agenti de reticulare. Se poate observa ca la scoaterea din seringi BSP nu au prezentat o forma prea stabila (au aspect gelatinos), iar dupa gonflare cresterea de masa nu a fost spectaculoasa.

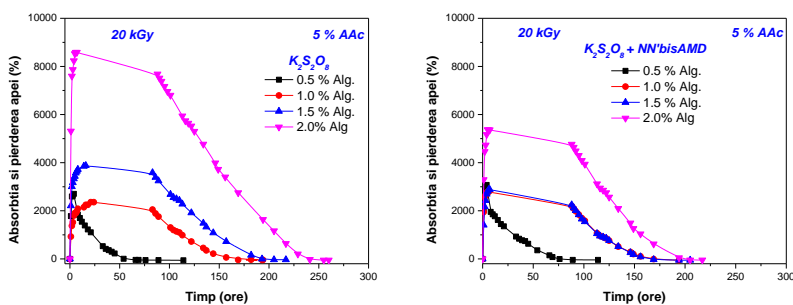


Figura 29. Absorbția și pierderea de apă.

În Figura 29 sunt redată dinamica de gonflare la echilibru și pierderea de apă pentru aceleași 8 tipuri de BSP obținute la doza de iradiere de 20 kGy. O calitate importantă a acestor BSP-uri este aceea că ating absorbția de apă la echilibru într-un timp relativ scurt (de doar 5-6 ore), iar apa a fost eliberată complet în aproximativ 250 de ore.

### Experiment 5.

#### Prepararea și iradierea BSPs.:

Tabelul 10. Detalii privind reactivii utilizați și denumirea BSPs

Cod soluții	Cod hidrogeluri	(g) reactivi / 100 ml soluție				Doza de iradiere (kGy)
		Alg. (g)	CMC (g)	AAc. (g)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)	
Sol. A	AD <sub>1</sub> ...AD <sub>3</sub>	1.5	-	20	0.1	10 ; 12.5 și 15
Sol. A1	A1D <sub>1</sub> ...A1D <sub>3</sub>	1.5	-	20	-	10 ; 12.5 și 15
Sol. B	BD <sub>1</sub> ...BD <sub>3</sub>	2.0	-	20	0.1	10 ; 12.5 și 15
Sol. B1	B1D <sub>1</sub> ...B1D <sub>3</sub>	2.0	-	20	-	10 ; 12.5 și 15
Sol. C	CD <sub>1</sub> ...CD <sub>3</sub>	1.5	2	20	0.1	15 ; 20 și 25
Sol. C1	C1D <sub>1</sub> ...C1D <sub>3</sub>	1.5	2	20	-	15 ; 20 și 25
Sol. D	DD <sub>1</sub> ...DD <sub>3</sub>	2.0	2	20	0.1	15 ; 20 și 25
Sol. D1	D1D <sub>1</sub> ...D1D <sub>3</sub>	2.0	2	20	-	15 ; 20 și 25

Nota: Alg = alginat de sodiu; AAc = acid acrilic; CMC = carboximetil celuloză; K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = persulfat de potasiu (initiator, agent de reticulare)

Soluțiile monomerică obținute (conform rețetei de mai sus) au fost introduse în seringi medicale (10 ml) cu diametrul de 1,5 mm și iradiate în condiții atmosferice și la temperatura camerei de 25 °C. Iradierea s-a realizat în următoarele condiții:

- Energia cinetică  $E_c$  a EA exprimată în MeV -  $E_c = 5.5 \text{ MeV}$ ;
- Suprafața utilă în plan orizontal: **100x100 mm<sup>2</sup>**;
- Distanța față de fereastra de ieșire a acceleratorului, **H = 680 mm**;
- Debitul dozei  $D^*$  exprimat în Gy/s sau J/kg.s -  $D^* = 2.35 - 2.45 \text{ kGy/min}$ ;
- Doza absorbită  $D$  exprimată în Gy sau J/kg -  $D = 10\text{kGy} - 25 \text{ kGy}$ ;

#### Caracterizarea BSP-urilor – rezultate:

În Tabelul 11 sunt prezentate valorile obținute pentru gradul de gonflare în apă distilată la echilibru ( $S_{max}$ ) și procentul de apă conținut la echilibru (EWC).

Tabelul 11. Gradul de gonflare la echilibru ( $S_{max}$ ) și procentul de apă conținut la echilibru (EWC) pentru materialele sintetizate:

D (kGy)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		fără K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		fără K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
	$S_{max}$ (%)	EWC(%)	$S_{max}$ (%)	EWC(%)	$S_{max}$ (%)	EWC(%)	$S_{max}$ (%)	EWC(%)
	1.5 % Alg. + 20 %AAc.				2.0 % Alg. + 20 %AAc.			
10	18132	99.45	24222	99.59	18553	99.46	21399	99.53
12.5	15001	99.34	16938	99.41	13974	99.29	19599	99.49
15	8180	98.79	12370	99.20	12369	99.20	16552	99.40
	1.5 % Alg. + 2 % CMC + 20 %AAc.				2.0 % Alg. + 2 % CMC + 20 %AAc.			
15	2785	96.53	2840	96.60	4349	97.75	3202	96.97
20	3681	97.36	3081	96.86	4881	97.99	3495	97.22
25	3791	97.43	3147	96.92	3950	97.53	3799	97.43

Pe baza rezultatelor prezentate în Tabelul 11 fost selectate 8 tipuri de BSP (Tabelul 12) pentru a fi testate privind gradul de gonflare și pierdere de apă/soluții în 4 tipuri de "soluții".

**Tabelul 12.** Hidrogeluri (BSPs) selectate pentru testare:

Cod hidrogeluri	(g) reactivi / 100 ml solutie				Doza (kGy)	In apa distilata	
	Alg. (g)	CMC (g)	AAc. (g)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)		S <sub>max</sub> (%)	EWC(%)
A - 15 kGy	1.5	-	20	0.1	15	8180	97.79
A1 - 15 kGy	1.5	-	20	-	15	12370	99.20
B - 15 kGy	2.0	-	20	0.1	15	12369	99.20
B1 - 15 kGy	2.0	-	20	-	15	16552	99.40
C - 25 kGy	1.5	2	20	0.1	25	3791	97.43
C1 - 25 kGy	1.5	2	20	-	25	3147	96.92
D - 20 kGy	2.0	2	20	0.1	20	4881	97.99
D1 - 20 kGy	2.0	2	20	-	20	3495	97.22

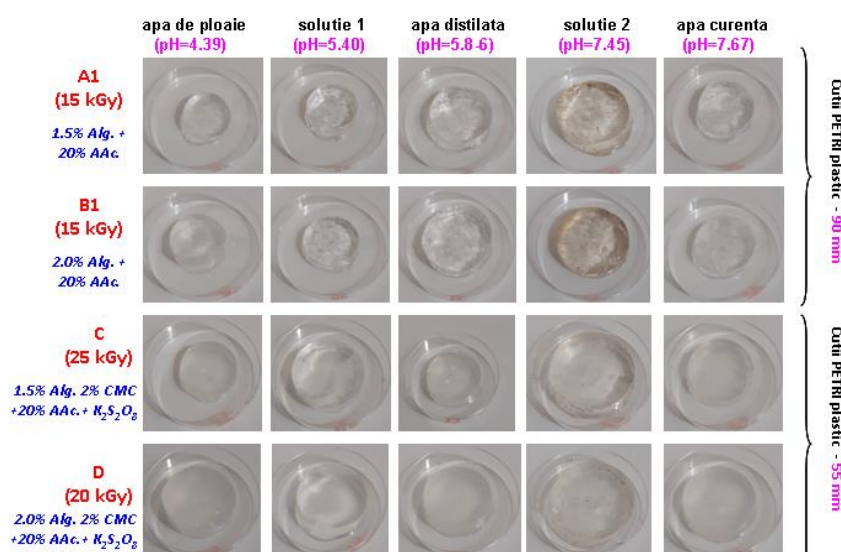
Au fost alese spre testare urmatoarele „solutii”:

- apa curenta (de la robinet), **pH=7.67**;
- apa de ploaie, **pH = 4.39**;
- solutie cu nutrienti (sol.1) obtinuta pe baza de lichid fertilizator pentru flori de balcon produs de SC AGRO CS ROMANIA S.R.L (compozitie: azot - fosfor – potasiu: 4-2-3). Solutia apoasa pe baza de nutrienti a fost realizata conform producatorului si anume 15 ml/1000 ml apa. S-a obtinut o solutie apoasa de nutrienti cu **pH=5.40**;
- solutie cu nutrienti (sol.2) obtinuta pe baza de lichid, producator Biopon (compozitie biohumus natural pentru legume si verdeturi - produs organic, 100% natural) . Solutia apoasa pe baza de nutrienti a fost realizata conform producatorului si anume 120 ml/1000 ml apa. S-a obtinut o solutie apoasa de nutrienti cu **pH=7.45**;

Rezultatele obtinute in urma testarii influentei pH-ului asupra proprietatii de gonflare sunt prezentate in Tabelul 13 si Figurile 30 si 31.

**Tabelul 13.** Gradul de gonflare la echilibru (S<sub>max</sub>) pentru BSP-uri functie de pH-ul solutiilor alese

Cod hidrogeluri	apa de ploaie (pH=4.39)	solutie 1 (pH=5.40)	apa distilata (pH=5.8-6)	solutie 2 (pH=7.45)	apa curenta (pH=7.67)
A - 15 kGy	4436	7321	8180	16352	10300
A1 - 15 kGy	6935	6854	12370	17587	8962
B - 15 kGy	7778	8898	12369	20528	11244
B1 - 15 kGy	7606	9168	16552	17099	10518
C - 25 kGy	2638	3997	3791	6528	3541
C1 - 25 kGy	1799	3229	3147	4659	2116
D - 20 kGy	4212	4451	4881	6708	4311
D1 - 20 kGy	3369	3816	3495	6649	3209



**Figura 30.** BSP gonflat pana la echilibru in cele 5 tipuri de solutii

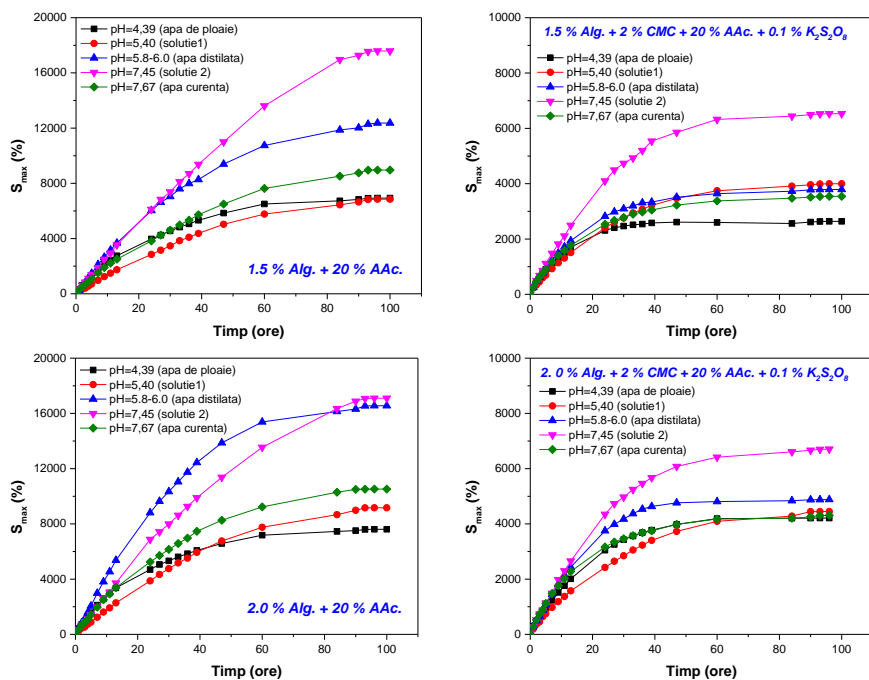


Figura 31. Gonflarea BSP functie de pH-ul solutiilor

Rezultatele obtinute au condus la urmatoarea concluzie: adaosul de carboximetil celuloza in BSP conduce la o scadere a absorbtiei de apa si solutii cu diverse pH-uri raportat la BSP fara carboximetil celuloza.

Cele 8 tipuri de BSP vor fi testate de partenerul CO în ceea ce priveste degradabilitatea, ecotoxicitatea si mentinerea umiditatii in sol, în etapa următoare.

#### Activitatea 1.4. Diseminarea rezultatelor obtinute.

##### 1.4.1 - Part - Coordonator (CO) – UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRONOMICE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ DIN BUCUREȘTI

##### Publicare articol BDI

Mitelut A.C., Danaila-Guidea S.M., Popescu P.A., Draghici M.C., Popa E.E., Popa M.E., 2022, Use of hydrogels as a sustainable solution for water and nutrients management in plant culture, Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies, XXVI (2), 73-81.

[https://biotechnologyjournal.usamv.ro/pdf/2022/issue\\_2/vol2022\\_2.pdf](https://biotechnologyjournal.usamv.ro/pdf/2022/issue_2/vol2022_2.pdf)

##### Creare pagina web

<http://www.hydrobiogel.usamv.ro/index.html>

##### Participare expoziții

1. Mitelut A.C., Manaila E., Danaila-Guidea S., Draghici M., Popescu P.A., Popa E.E., Craciun G., Geicu-Cristea M., Cornea C.P., Popa M.E., Solutie biotehnologica pentru sistem sustenabil de livrare a apei si a biostimulatorilor la plante (HYDROBIOGEL), diploma de excelenta si medalia PRO INVENT la Salonul International al Cercetarii Stiintifice, Inovarii si Inventicii PRO INVENT, 26-28 octombrie 2022, Cluj-Napoca, Romania.

2. Mitelut A.C., Manaila E., Danaila-Guidea S., Draghici M., Popescu P.A., Popa E.E., Craciun G., Geicu-Cristea M., Cornea C.P., Popa M.E., Solutie biotehnologica pentru sistem sustenabil de livrare a apei si a biostimulatorilor la plante (HYDROBIOGEL), diploma de participare la Salonului International de Inventii si Inovatii „Traian Vuia”, 10 octombrie 2022, Timisoara, Romania.

##### Premii

1. Mitelut A.C., Manaila E., Danaila-Guidea S., Draghici M., Popescu P.A., Popa E.E., Craciun G., Geicu-Cristea M., Cornea C.P., Popa M.E., Solutie biotehnologica pentru sistem sustenabil de livrare a apei si a biostimulatorilor la plante (HYDROBIOGEL), medalie de aur obtinuta la Salonului International de Inventii si Inovatii „Traian Vuia”, 10 octombrie 2022, Timisoara, Romania.

2. Mitelut A.C., Manaila E., Danaila-Guidea S., Draghici M., Popescu P.A., Popa E.E., Craciun G., Geicu-Cristea M., Cornea C.P., Popa M.E., Solutie biotehnologica pentru sistem sustenabil de livrare a apei si a biostimulatorilor la plante (HYDROBIOGEL), premiu de excelenta si medalie de aur oferita de ICECHIM in cadrul Salonului International de Inventii si Inovatii „Traian Vuia”, 10 octombrie 2022, Timisoara, Romania.

3. Mitelut A.C., Manaila E., Danaila-Guidea S., Draghici M., Popescu P.A., Popa E.E., Craciun G., Geicu-Cristea M., Cornea C.P., Popa M.E., Solutie biotehnologica pentru sistem sustenabil de livrare a apei si a

biostimulatorilor la plante (HYDROBIOGEL), premiu special oferit de Universitatea Tehnica din Cluj-Napoca in cadrul Salonului International de Inventii si Inovatii „Traian Vuia”, 10 octombrie 2022, Timisoara, Romania.

### 1.4.2 - Part - Partener (P1) - INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI - INFLPR RA

#### Articole ISI

Manaila Elena, Craciun Gabriela, Calina Ion Cosmin, 2022. Sodium Alginate-g-Acrylamide/Acrylic Acid hydrogels obtained by electron beam irradiation for soil conditioning, a fost trimis spre publicare la revista *International Journal of Molecular Sciences* (Impact factor - 6.208); status: under review

#### Participare conferințe

2. Elena MANAILA, Gabriela CRACIU, Daniel IGHIGEANU, Swelling Studies on Hydrogels of Sodium Alginate-g-Acrylamide/Acrylic Acid Type for Agricultural Use; poster prezentat la “12th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition (APMAS)” October 13-19, 2022, Oludeniz, Turkey, ID 2126.

3. Gabriela CRACIU, Elena MANAILA, Daniel IGHIGEANU, Hydrogels obtained by electron beam irradiation designed for mineral salts adsorption, poster prezentat la “12th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition (APMAS)” October 13-19, 2022, Oludeniz, Turkey, ID 2125.

