

UNIVERSITÉ
CÔTE D'AZUR



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
ȘI
UNIVERSITATEA CÔTE D'AZUR DIN NICE

MATERIALE POLIMERICE DURABILE SINTETIZATE PE BAZĂ DE OLIGO- ȘI POLIZAHARIDE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Coordonatori științifici:
Prof.univ.dr.ing. Teodor MĂLUȚAN
Prof.univ.dr.ing. Alice MIJA

Doctorand:
Ing. Iolanda FUSTEȘ-DĂMOC

IAȘI, 2023

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **7.10.2023** la ora 11⁰⁰ în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului "Cristofor Simionescu", va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"MATERIALE POLIMERICE DURABILE SINTETIZATE PE BAZĂ DE OLIGO- ȘI
POLIZAHARIDE."**

elaborate de domnișoara inginer **Fusteș-Dămoc Iolanda** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. prof.univ.dr.habil.ing. VOLF Irina
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | președinte |
| 2. prof.univ.dr.ing. MĂLUȚAN Teodor
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | conducător de doctorat |
| 3. prof.univ.dr.ing. MIJA Alice
Universitatea Côte d'Azur din Nice | conducător de doctorat |
| 4. conf.univ.dr. HUREL Charlotte
Universitatea Côte d'Azur din Nice | referent oficial |
| 5. dr.ing. CIOLACU Diana Elena CS II
Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași | referent oficial |
| 6. prof.univ.dr.habil.ing. LISA Gabriela
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | referent oficial |

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

**RECTOR,**
Prof.univ.dr.ing. Dan Cașcaval

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

Ad maiorem Dei gloriam!

Mulțumiri

Această teză de doctorat a fost realizată în urma mai multor eforturi susținute și cu ajutorul Domnului, care nu a încetat să fie prezent în fiecare moment, inclusiv prin oamenii pe care i-am întâlnit în această perioadă.

*Doresc să adresez sincere mulțumiri domnului prof.univ.dr.ing. **Teodor Măluțan** pentru încrederea și încurajările acordate încă de la începutul programului de doctorat și pentru toată susținerea și îndrumările oferite în decursul acestor 4 ani, în calitate de coordonator de doctorat.*

*De asemenea, vreau să îmi exprim recunoștința profundă doamnei prof.univ.dr.ing **Alice Mija**, pentru co-supervizarea acestei teze de doctorat, pentru sprijinul și îndrumările acordate, mai ales, în toată perioada mobilităților efectuate la Universitatea Côte d'Azur, Franța și pentru deschiderea și încurajările oferite.*

Un gând de recunoștință se îndreaptă către doamna profesor Serena Riela, pentru deschiderea și îndrumările dumneaei oferite în timpul petrecut la Universitatea din Palermo.

Mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare pentru timpul și disponibilitatea dedicate evaluării tezei.

Doresc să aduc mulțumiri colegilor și prietenilor pentru frumoasele momente petrecute împreună din care am învățat unii de la alții și care au avut un impact major în dezvoltarea mea.

Și nu în ultimul rând, mulțumiri cordiale adresez părinților, fratelui și cumnatei pentru că m-au însoțit cu toată susținerea și dragostea lor.

Cuprins

Introducere.....	9
Partea I : Stadiul actual al cercetării în domeniul materialelor sustenabile pe bază de oligo- și polizaharide.....	12
1. Importanța dezvoltării materialelor sustenabile.....	12
2. Oligo- și polizaharide: caracteristici, structura, clasificare.....	16
2.1. Oligozaharide.....	16
2.2. Polizaharide.....	21
3. Rolul oligo- și polizaharidelor în dezvoltarea de materiale sustenabile.....	26
3.1. Rolul oligozaharidelor.....	26
2.3. Rolul polizaharidelor.....	27
Partea a II-a : Contribuții personale în obținerea de materiale polimerice durabile pe bază de oligo- și polizaharide.....	33
Oportunitatea și obiectivele cercetărilor.....	33
Capitolul 1. Materiale și metode utilizate.....	35
1.1. Materiale.....	35
1.2. Metode de caracterizare.....	36
Capitolul 2. Materiale termorezistente pe bază de chitosan cu proprietăți performante.....	39
2.1. Introducere.....	39
2.2. Obținerea materialelor termorezistente pe bază de chitosan.....	43
2.3. Rezultate și discuții.....	44
2.3.1. Spectroscopia FT-IR.....	47
2.3.2. Calorimetrie cu scanare diferențială (DSC).....	54
2.3.3. Analiza termogravimetrică (TGA).....	56
2.3.4. Proprietățile reologice ale materialelor termorezistente.....	58
2.3.5. Proprietățile de rezistență ale materialelor termorezistente.....	61
2.3.5.1. Teste de duritate Shore.....	61
2.3.5.2. Proprietățile de rezistență la rupere.....	62
2.3.6. Microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	64
2.3.7. Stabilitatea în apă.....	66
2.4. Concluzii.....	67
Capitolul 3. Rășini termorezistente cu resorcinol eter diglicidilic reticulate cu chitosan.....	69
3.1. Introducere.....	69
3.2. Obținerea materialelor termorezistente.....	72
3.3. Rezultate și discuții.....	73
3.3.1. Calorimetrie cu scanare diferențială (DSC).....	75
3.3.2. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR).....	77
3.3.3. Analiza termogravimetrică (TGA).....	79
3.3.4. Proprietățile reologie ale materialelor termorezistente.....	82
3.3.5. Proprietățile de rezistență ale materialelor termorezistente.....	86
3.3.5.1. Teste de duritate Shore.....	86
3.3.6. Microscopia de baleiaj (SEM).....	86
3.3.7. Stabilitatea în apă.....	87

3.4. Concluzii.....	90
Capitolul 4. Biorășini pe bază de chitosan și ulei de in epoxidat.....	91
4.1. Introducere.....	91
4.2. Prepararea eșantioanelor.....	94
4.3. Rezultate și discuții.....	95
4.3.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).....	97
4.3.2. Calorimetrie cu scanare diferențială (DSC).....	106
4.3.3. Analiza termogravimetrică (TGA).....	109
4.3.4. Proprietățile reologice ale biorășinilor.....	112
4.3.5. Proprietățile de rezistență ale biorășinilor.....	115
4.3.5.1. Teste de duritate Shore.....	115
4.3.5.2. Teste de rezistență la rupere.....	116
4.4. Concluzii.....	118
Capitolul 5. Materiale hibride pe bază de ciclodextrine și minerale de argilă Hectorit pentru îndepărtarea poluanților.....	120
5.1. Introducere.....	120
5.2. Metode de sinteză.....	121
5.3. Procedura experimentelor de măsurare a adsorbției a poluanților.....	122
5.4. Rezultate și discuții.....	125
5.4.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).....	126
5.4.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (¹³ C-RMN) în stare solidă.....	127
5.4.4. Experimente de dispersie dinamică a luminii (DLS) și măsurători ale potențialului zeta, ζ.....	129
5.4.5. Microscopie electronică în transmisie cu scanare (STEM).....	130
5.4.6. Comportarea nanomaterialelor Ht-CDs față de electroliti.....	131
5.4.6.1. Adsorbția moleculelor organice.....	132
5.4.6.2. Reciclabilitatea sistemului.....	136
5.4.6.3. Adsorbția ionilor de Pb (II).....	137
5.5. Concluzii.....	141
Capitolul 6. Concluzii generale.....	143
Referințe bibliografice.....	146
ACTIVITATE DE CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ.....	164

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografie selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele și ecuații utilizate în textul tezei de doctorat.

Introducere

Durabilitatea materialelor reprezintă capacitatea lor de a fi rezistente în timp sub influența diferitor factori precum temperatura, umiditatea, ruperea, păstrându-și, astfel, caracteristicile. Materialele durabile polimerice reprezintă soluția împotriva poluării mediului înconjurător. De aceea, proiectarea materialelor polimerice ar trebui să adopte o schimbare în privința tehnologiei, astfel încât să diminueze cantitățile de deșeuri, să prezinte o biodegradabilitate ridicată, separare eficientă și totodată să poată fi reutilizabile [1].

În acest context, dezvoltarea materialelor polimerice durabile pe bază de compuși biodegradabili, care se găsesc din abundență în natură, chiar provenite din deșeurile industriale, care prezintă și un preț de cost scăzut reprezintă o alternativă fezabilă pentru materialele pe bază de compuși fosili, care sunt toxici. Totodată, utilizarea a cât mai puține chimicale reprezintă un plus pentru a fi produs la scară largă, de către industrii. [2][3].

Oligo- și polizaharidele reprezintă o materie primă potrivită care ar putea fi valorificată în proiectarea de materiale durabile polimerice. Utilizarea acestora a trezit deja un real interes din partea cercetătorilor care au publicat nenumărate studii în acest sens, însă aplicarea lor la nivel industrial întâmpină mai multe dificultăți: de la procesele tehnologice neadaptate și consumul mare de solvenți, chimicale, până la prețurile mari la care se ridică procesele de obținere, reciclabilitate, reutilizabilitate a materialelor, conform unei economii circulare, esențială în demersul protejării mediului [4][5]. Această economie circulară presupune prelungirea ciclului de viață a materialelor prin reducerea deșeurilor. Astfel că, se preferă repararea, reutilizarea și reciclarea materialelor pentru un timp cât mai îndelungat.

Teza de doctorat prezintă rezultatele obținute prin sinteza, caracterizarea și testarea unor materiale durabile pe bază de oligo- și polizaharide.

Obiectivele tezei de doctorat sunt:

- Sintetizarea unor materiale sustenabile, utilizând un număr redus de compuși și solvenți, prietenoși cu mediul;
- Valorificarea β -ciclodextrinei, din categoria oligozaharidelor și a chitosanului, din categoria polizaharidelor;
- Îmbunătățirea proprietăților materialelor obținute prin introducerea de oligo- și polizaharide;
- Creșterea potențialului de aplicabilitate a materialelor datorită avantajelor pe care oligo- și polizaharidele le posedă.

Teza de doctorat este structurată după cum urmează:

Introducerea prezintă justificarea temei „Materiale polimerice durabile sintetizate pe bază de oligo- și polizaharide”, ce a fost abordată în cadrul acestei teze și importanța acesteia în

contextul global al protejării mediului. De asemenea, sunt prezentate obiectivele principale ale tezei și evidențiate pe scurt studiile în atingerea acestor obiective.

Partea I: Stadiul actual al cercetării în domeniul materialelor sustenabile pe bază de oligo- și polizaharide pune în evidență dezvoltarea materialelor polimerice în contextul unui sistem durabil de materiale, conform economiei circulare. De asemenea, sunt descrise oligo- și polizaharidele din punct de vedere structural, chimic, dar și din punctul de vedere al proprietăților deținute de acestea și se evidențiază aportul pe care l-au adus acestea în dezvoltarea de materiale sustenabile până în prezent. La final, sunt precizate aspectele care contribuie la necesitatea de a continua cercetările în această direcție.

Partea a II-a: Contribuții personale în obținerea de materiale polimerice durabile pe bază de oligo- și polizaharide cuprinde mai multe capitole, în care sunt prezentate studiile de sintetizare și caracterizare a materialelor durabile obținute, astfel:

Capitolul 1 descrie materialele utilizate, caracteristicile, precum și sursele acestora. De asemenea, într-un subcapitol distinct sunt enumerate toate tehnicile de caracterizare folosite, inclusiv caracteristicile acestora.

Capitolul 2 prezintă rezultatele materialelor pe bază de chitosan obținute la dezvoltarea de materiale termorezistente cu proprietăți termomecanice performante. Astfel, s-a utilizat compusul epoxidic: Tris(4-hidroxifenil) metan triglicidil eter (TRIS) și inițiatorul 1-metilimidazol (1-MI) (99%). Materialele astfel obținute au fost caracterizate prin: Spectroscopia FT-IR, Calorimetrie cu scanare diferențială (DSC), Analiza termogravimetrică (TGA), Analiza mecanică dinamică (DMA), Microscopie electronică de baleiaj (SEM), Teste de duritate Shore și rezistența la tracțiune.

Capitolul 3 are în vedere studierea rășinilor termorezistente pe bază de chitosan și resorcinol diglicidil eter. În acest capitol s-a valorificat chitosanul prin creșterea cantității până la 44% procente masice. Astfel că materialele au prezentat o îmbunătățire a caracteristicilor termomecanice demonstrate prin: Calorimetrie cu scanare diferențială (DSC), Analiza termogravimetrică (TGA), Analiza mecanică dinamică (DMA). Morfologia acestora a fost evaluată cu ajutorul Microscopiei electronice de scanare sau de baleiaj (SEM), iar stabilitatea în apă a fost pusă în evidență prin teste de absorbție a apei.

Capitolul 4 prezintă sinteza unor biorășini pe bază de chitosan și ulei de in epoxidat. Biorășinile astfel obținute au fost comparabile în funcție de întăritorii utilizați: acidul oxalic și acidul citric, dar și de procentul masic de chitosan adăugat. Astfel că rezultatele obținute prin tehnicile de caracterizare: testare la tracțiune, teste de duritate Shore și Analiza mecanică dinamică (DMA) le recomandă în vederea utilizării lor în domenii precum cel biomedical și aerospațial.

Capitolul 5 abordează domeniul nanomaterialelor hibride pe bază de ciclodextrină modificată și minerale argiloase, precum Hectoritul. Materialele au fost caracterizate prin

Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (^{13}C -RMN) în stare solidă, Experimente de dispersie dinamică a luminii (DLS) și măsurători ale potențialului zeta, ζ , Microscopie electronică în transmisie cu baleiaj (STEM) cu un detector HAADF (câmp întunecat inelar cu unghi înalt). Nanomaterialele obținute au fost testate în vederea aplicabilității lor în îndepărtarea poluanților: coloranți organici, antibiotice și metale grele. Mai mult, acestea au prezentat o bună reciclabilitate până la cel puțin patru cicluri consecutive.

Ultimul capitol, cel al **concluziilor generale** conchide astfel rezultatele obținute într-o formă unitară. Urmează referințele bibliografice utilizate pe parcursul întregii teze de doctorat și în final, este prezentată activitatea științifică ce cuprinde enumerarea articolelor publicate, indexate Web of Science, cu factor de impact ISI, a lucrările prezentate la diferite conferințe, a mobilităților internaționale efectuate la Universitatea Côte d'Azur, Institutul de chimie din Nice, Franța și Universitatea din Palermo, Departamentul de Științe și Tehnologii Biologice, Chimice și Farmaceutice, Italia.

Partea I : Stadiul actual al cercetării în domeniul materialelor durabile pe bază de oligo- și polizaharide

1. Importanța dezvoltării materialelor sustenabile

Convenția Organizației Națiunilor Unite în ceea ce privește biodiversitatea (CBD) a prezentat tendințe de degradare a biodiversității și a climei și a adoptat deja o viziune unificatoare, aceea de “a trăi în armonie cu natura”, din care au fost derivate obiectivele operaționale SMART, care să fie specifice, măsurabile, atribuibile, realiste și care să poată fi realizate în timp. Viziunea globală va putea să fie fiabilă atunci când este sprijinită de obiective care să fie specifice fiecărui aspect, care pot fi evaluate din punct de vedere științific și în mod individual și care se completează reciproc.

Acest aspect este extrem de important deoarece, la nivel global, s-au constatat constrângeri de mediu în cazul producției și consumului de materiale, în privința biodiversității speciilor, a impactului climatic. Se dorește trecerea de la utilizarea materialelor regenerabile, la cele neregenerabile, precum combustibilii fosili, mineralele, metalele. [1].

Astfel că, soluția ar fi crearea unui sistem durabil de materiale, care să fie și ele la rândul lor sustenabile pentru a fi necesar doar un stoc minim de materiale și un flux de energie redus, dar care să asigure serviciile furnizate de produse și materiale. Pentru aceasta însă este necesară decuplarea calității vieții și a dezvoltării economice de consumul de materiale, ceea ce înseamnă o schimbare majoră în proiectarea tehnologiei, dar și în modul în care industria adaugă plus valoare materialelor. Astfel că, o soluție ar fi ca produsele să se transforme în servicii, însă la o scară mai mare, aceasta devine o provocare. În privința polimerilor, se așteaptă la o schimbare din cauza fluxurilor de deșeuri care sunt într-o continuă creștere și care persistă în mediul înconjurător. În acest caz, se accentuează printre altele, și importanța dezvoltării monomerilor ce presupun o separare eficientă, o biodegradabilitate ridicată, o reutilizare a materialelor termorezistente.

Substituirea materialelor toxice sau reducerea utilizării lor reprezintă o strategie importantă în acest sens. Astfel că, un sistem durabil de materiale sustenabile este extrem de complex și presupune ca cercetătorii și inginerii să anticipeze posibilele compromisuri între performanțele unui material și impactul pe care îl va avea la scară mare încă din timpul cercetărilor și a dezvoltării lor. De aceea, așa cum am precizat anterior, obiectivele trebuie tratate și în mod holistic [1]. Dezvoltarea materialelor din surse naturale a căpătat o amploare tot mai mare pentru a preîntâmpina contribuția materialelor plastice în poluarea mediului înconjurător, însă foarte puține au fost produse la scară industrială [2][3][4].

Provocările care apar la introducerea pe piață a materialelor durabile sunt: susținerea proprietăților la un nivel asemănător sau mai ridicat comparativ cu materialele realizate din polimeri pe bază de petrol, reutilizarea acestora, reciclarea și biodegradarea acestora. Pentru soluționarea acestora, este nevoie și de o cercetare multidisciplinară, astfel că pe lângă știința și ingineria polimerilor, pot contribui într-o mare măsură și domeniul biologiei, al științei mediului, al gestionării costurilor și achizițiilor. [3][10].

Materiile prime care fac parte din categoria materiilor regenerabile sunt plantele, iar deșeurile provenite din industria fructelor de mare se găsesc din abundență [5][11]. Acestea conțin lignină, celuloză, amidon, chitină, proteine, lipide, care posedă structuri diferite și proprietăți specifice, de care trebuie să se țină cont în prelucrarea acestora. Astfel că celuloza fiind cea mai abundentă polizaharidă, a fost modificată chimic în scopul realizării diferitor materiale cu proprietăți diverse. Chitina, fiind a doua în clasamentul răspândirii polizaharidelor naturale, a fost utilizată preponderent, în urma dezacetilării sale pentru a obține o variantă mai reactivă a sa, dar cu proprietăți unice, chitosanul. S-a observat că adăugarea biomasei crește rezistența mecanică, rezistența termică, rigiditatea și scade costurile [3][4]. Încheierea ciclului de viață a materialelor durabile este important să aibă loc prin reciclare chimică, mecanică sau biologică sau ar putea fi transformate în materii prime cu valoare adăugată (precum ceara). Astfel s-ar putea elimina deșeurile prin valorificarea lor în alte sisteme, respectiv aplicații.

2. Oligo- și polizaharide: caracteristici, structura, clasificare

2.1. Oligozaharide

Materialele durabile pe bază de biomasă naturală și regenerabilă a câștigat mult interes în ultimii ani, mai ales pe bază de zaharide. Structurile lor chimice le determină atât proprietățile individuale, cât și cele regăsite în materialele în care acestea au fost integrate.

Pentru că în natură se găsește un număr mic de oligozaharide, multe dintre acestea s-au obținut prin reacția de hidroliză a polizaharidelor, catalizată cu ajutorul unui acid sau a enzimelor [16]. În această categorie intră ciclodextrinele (CD), care nu sunt extrase direct din natură, ci sunt sintetizate prin degradare enzimatică a uneia dintre cele mai utilizate polizaharide, și anume, amidonul. Treptat, până în anii 1970, s-au dezvoltat structurile celor două ciclodextrine α - și β -, urmate fiind și de cea γ -. De asemenea, din 1970 și până în prezent, s-au realizat numeroase studii

toxicologice, iar datorită rezultatelor obținute, ciclodextrinele sunt utilizate în prezent ca excipienți farmacologici cu rezultate remarcabile, dar și pentru a proteja coloranții naturali, aromele și vitaminele [17]. Mai mult, aplicațiile acestor oligozaharide și ai derivaților lor au ajuns să cuprindă și alte domenii precum: domeniul cosmetic și cel al catalizei, industria alimentară și cea agricolă, biotehnologie, medicină, textile. Acest lucru se datorează și prețului care a scăzut considerabil, astfel, în cazul β -ciclodextrinei, prețul pentru 1kg era aproape 2000 de euro în 1970, iar în prezent a ajuns să coste doar 450 euro/kg [18][19]. Mai mult, ciclodextrinele prezintă o suprafață exterioară hidrofilă și o cavitate hidrofobă, având astfel proprietatea de a încapsula molecule, ceea ce îi oferă posibilitatea și de a modifica proprietățile moleculelor invitate. Totodată, acestea prezintă o caracteristică unică, de a forma complecși de incluziune cu moleculele ”oaspete”, atunci când sunt solubilizate în soluții apoase, la care se adaugă toxicitatea scăzută, o bună solubilitate în apă, producția la prețuri foarte accesibile [20][19].

2.1. Polizaharide

Polizaharidele naturale se găsesc din abundență și reprezintă o componentă importantă în sistemele biologice din care fac parte, iar diversitatea surselor lor biologice și compozițiile monomerice le oferă o vastă varietate de proprietăți datorită cărora pot fi utilizate atât în domenii medicale, cât și în alte domenii.

Un astfel de exemplu este chitina, care nu prezintă proprietatea de fi solubil în solvenți, însă fiind dezacetilată, se produce un derivat al acesteia, chitosanul, care este solubil în soluții apoase slab acide [23][24][25]. Chitina este extrasă din carapacele crustaceelor ce provin din deșeurile industriei fructelor de mare [26][27][28]. În continuare, după obținerea chitinei, are loc o dezacetilare, în prezență de NaOH 40-50% soluție, prin care se obține chitosanul. Această polizaharidă liniară prezintă în structura sa unități de N-acetil-D-glucozamină și D-glucozamină repartizate aleatoriu și legate prin legături glicozidice [28]. Deoarece gradul de dezacetilare variază de la 50 la 100% [30][31][32], acesta influențează și proprietățile precum solubilitatea, cristalinitatea, vâscozitatea, mucoadeziunea, biocompatibilitatea, proprietățile antioxidante și antimicrobiene, procesele de adsorbție, biodegradabilitatea. De asemenea, un avantaj al chitosanului, îl reprezintă insolubilitatea în soluții neutre și bazice [28].

Metodele de modificare ale chitosanului au avut drept scop îmbunătățirea proprietăților sale, printre care solubilitatea, activitatea biologică, proprietățile mecanice. Astfel, s-au utilizat reacții de alchilare, acilare, hidroxialchilare, tiolare, oligomerizare sau modificări enzimatice. Astfel că, acest polimer, a ajuns să fie utilizat în diverse domenii, și datorită numeroaselor posibilități de a fi modificat structural, oferindu-i, astfel, multiple funcții și excelente proprietăți care să poată fi valorificate în nenumărate și diverse aplicații [28][33].

3. Rolul oligo- și polizaharidelor în dezvoltarea de materiale sustenabile

În domeniul oligozaharidelor, β -ciclodextrina a trezit interesul multor cercetători, astfel ca materialele sustenabile pe baza loc au prins contur atât în nenumăratele articole științifice

publicate, cât și în aplicațiile industriale pentru care au reprezentat un real potențial. Astfel, s-a constatat că:

- β -ciclodextrina a fost utilizată în sinteza nanomaterialelor alături de diferite argile, precum Hallozit, bentonită, smectit, sepiolită;

- În general, aceste sinteze prezintă avantajul de a se realiza fără implicarea solvenților și cu un minim de etape;

- S-a observat că reacționarea β -ciclodextrinei cu o argilă îmbină proprietățile celor doi compuși în materialul astfel obținut;

- Mai mult, materialele dezvoltate au prezentat o eficiență dublă în experimentele de adsorbție și nu numai, spre deosebire de materialele alcătuite din β -ciclodextrina modificată;

- Acest tip de materiale s-au dovedit a fi eficiente în diverse aplicații: de la dezvoltarea unui senzor electrochimic pentru determinarea anumitor compuși, până la eliberarea de compuși farmaceutici;

- Chitosanul a fost utilizat în soluție acidă împreună cu diferiți compuși epoxidici, precum eter diglicidic etilen glicol, eter diglicidic de bisfenol A (DGEBA), ulei de soia epoxidat, sorbitol eter poliglicidic, cauciuc natural epoxidat în sinteza de materiale;

- Prezența apei sau a altor solvenți în formulările realizate implică alte procese pentru eliminare acestora, ceea ce presupune un timp mai îndelungat și utilizarea unor temperaturi mai ridicate în obținerea materialelor;

- Chitosanul a generat structuri reticulate mai stabile în sistemele dezvoltate, crescând astfel durabilitatea materialelor ;

- În general, chitosanul a îmbunătățit proprietățile de tracțiune, tranziția sticloasă, mai puțin alungire la ruperea;

- Deși chitosanul a îmbunătățit proprietățile materialului, totuși, acesta a fost utilizat doar în cantități mici, de maxim 15-20%;

- Dezvoltarea unor astfel de materiale pe bază de chitosan au prezentat rezultate eficiente în testările antibacteriene, în suprimarea fumului;

- Materiale obținute au fost utilizate cu succes în diferite domenii precum: domeniul biomedical, cel de acoperire epoxidică, de ambalare a alimentelor, al compozitelor, ca aditiv ignifug.

Partea a II-a : Contribuții personale în obținerea de materiale polimerice durabile pe bază de oligo- și polizaharide

Oportunitatea și obiectivele cercetărilor

În domeniul oligozaharidelor, β -ciclodextrina a fost și este intens utilizată atât în forma pură, cât și modificată, introdusă în diferite structuri, matrici pentru a fi utilizată cât mai eficient în cele mai diverse aplicații, așa cum a fost evidențiat în capitolul anterior.

β -ciclodextrina prezentând atât de multe proprietăți avantajoase și o structură (Capitolul 2 din partea I), care permite numeroase modificări menite să îmbunătățească proprietățile deja

existente sau să obțină altele noi, se consideră că această polizaharidă reprezintă o sursă inepuizabilă în cercetare. Mai mult, combinarea acesteia cu un mineral argilos deschide multe căi spre a fi cercetate, exploatare. Pentru aceasta, în capitolul V din partea a II-a este prezentat un studiu în care β -ciclodextrina modificată cu grupări tiol reacționează cu Hectoritul (mineral argilos nevalorificat până în prezent în aceste condiții) modificat, în prealabil, cu legături duble, prin două metode distincte care sunt comparate spre a fi apoi testate în vederea adsorbției coloranților organici, a antibioticelor și a metalelor grele.

Exploatarea chitosanului în dezvoltarea materialelor termorezistente este slabă, zona aceasta de cercetare rămânând deschisă. Astfel că, așa cum va fi descris în partea a II-a, chitosanul poate fi introdus în diferite matrici, atât prin utilizarea solvenților, dar și în stare solidă (pudră), aspect neexploatat în lucrările științifice publicate și studiate până în prezent. În plus, dezvoltarea de materiale termorezistente pe bază de compuși naturali, degradabili, ieftini care să și prezinte proprietăți asemănătoare sau mai mult, superioare materialelor pe bază de compuși fosili, sintetici reprezintă un ideal posibil de atins. De aceea, în capitolele II, III și IV sunt prezentate 3 studii în care chitosanul este reacționat cu câte un compus epoxidic diferit precum Tris(4-hidroxifenil)metan triglicidil eter (TIS), Eterul diglicidilic al resorcinolului (RDGE) și uleiul de in epoxidat, pentru prima dată în literatura de specialitate în această combinație. Materialele dezvoltate sunt caracterizate și influența chitosanului asupra proprietăților acestora este evidențiată, în vederea aplicabilității lor în diferite domenii precum cel biomedical, aerospațial, ca agent de acoperire, etc.

Obiectivul general al tezei de doctorat constă în dezvoltarea de materiale durabile care să integreze și să valorifice compuși netoxici, regenerabili, prietenoși cu mediul, ieftini și care se găsesc din abundență în natură, așa cum sunt oligo- și polizaharidele, într-o economie circulară.

Principalele direcții de cercetare dezvoltate în teză sunt:

- Valorificarea β -ciclodextrinei, din categoria oligozaharidelor și a chitosanului, din categoria polizaharidelor în sistemele unor materiale durabile și sustenabile;
- Dezvoltarea unor astfel de materiale sustenabile, utilizând și un minim de etape și un număr redus de compuși și solvenți, care să fie prietenoși cu mediul;
- Utilizarea, în special, a chitosanului în formă solidă (pudră) pentru a optimiza proprietățile mecanice și termice ale sistemelor;
- Obținerea unor proprietăți îmbunătățite ale materialelor prin introducerea de oligo- și polizaharide, comparativ cu sistemele de referință, pentru sistemele pe bază de chitosan: îmbunătățirea caracteristicilor mecanice și termice, iar în cazul celor pe bază de β -ciclodextrină: optimizarea adsorbției diferitor poluanți precum antibiotice, coloranți organici, metale grele;
- Creșterea potențialului de aplicabilitate a materialelor în diferite domenii precum cel biomedical, de ambalare a alimentelor, al acoperirilor epoxidice, cel aerospațial, datorită avantajelor pe care oligo- și polizaharidele le posedă;
- Verificarea reciclabilității nanomaterialelor pe bază de β -ciclodextrină, pentru a amplifica nota de sustenabilitate asupra materialelor.

Capitolul 1. Materiale și metode utilizate

1.1. Materiale

În partea experimentală a tezei de doctorat pentru dezvoltarea de materiale polimerice durabile pe bază de oligo- și polizaharide s-au utilizat următorii compuși: Chitosanul (CHI) de masă moleculară mică (50-190kDa, bazat pe viscozitate), Tris(4-hydroxyphenyl) methane triglycidyl ether (THPMTGE), 1-methylimidazole (99%) (1-MI), 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol (DMP-30), N, N dimetilbenzilamină (BDMA), acidul oxalic anhidru (OA; $\geq 99,0\%$), acidul citric monohidrat (CA; $\geq 99,0\%$), albastrul de metilen și etanolul (Et-OH; absolut, $\geq 99,8\%$). Aceștia au fost achiziționați de la compania Merck, Sigma Aldrich.

Uleiul de in epoxidat (ELO; masă molară medie = 980 Da; funcționalitate medie = 5,5 epoxizi pe trigliceridă, vâscozitate ~ 870 cPs/25 °C) a fost furnizat de Valtris Specialty Chemicals. Hectoritul (Ht) a fost oferit cu amabilitate de Tolsa Group Inc. (Madrid, Spania). Toți compușii au fost utilizați așa cum au fost primiți, fără purificări ulterioare. Eterul diglicidic al rezorcinolului (RDGE) a fost sintetizat în laborator prin glicidilarea rezorcinolului conform metodelor brevetate [59][60][61]. Ht modificat cu alil și β -CDs-SH au fost sintetizate în laborator.

1.2. Metode de caracterizare

Pentru caracterizarea materialelor dezvoltate s-au utilizat următoarele metode de caracterizare:

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).

- *Spectrele FT-IR-ATR* ale compușilor inițiali, ale amestecurilor proaspete de reacție și ale eșantioanelor materialelor termorezistente au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS50 cu un detector de sulfat de triglicină dopat cu L-alanină deuterată (DLaTGS) prin tehnica de reflexie totală atenuată cu cristal de diamant (ATR) (Institutul de Chimie din Nice, Universitatea Côte d'Azur, Franța)

- *Spectrele FTIR (KBr)* au fost înregistrate cu un spectrometru FT-IR Agilent Technologies Cary 630, în domeniul $400-4000\text{ cm}^{-1}$. (Departamentul de Științe și Tehnologii Biologice, Chimice și Farmaceutice al Universității din Palermo, Italia)

Calorimetrie cu scanare diferențială (DSC). Măsurătorile DSC au fost efectuate pe un aparat Mettler-Toledo DSC 3 controlat de STAR Software. (Institutul de Chimie din Nice, Universitatea Côte d'Azur, Franța)

Analiza termogravimetrică (TGA).

- Un instrument TGA 2 Mettler-Toledo a fost utilizat pentru a evalua stabilitatea termică a materialelor sintetizate. (Institutul de Chimie din Nice, Universitatea Côte d'Azur, Franța)

- De asemenea, analizele termogravimetrice au fost efectuate și pe un aparat IR Q5000 (TA Instruments). (Departamentul de Științe și Tehnologii Biologice, Chimice și Farmaceutice al Universității din Palermo, Italia)

Analiza mecanică dinamică (DMA). Probele analizate au fost testate cu ajutorul unui instrument Mettler-Toledo DMA 1 controlat cu software-ul STAR. (Institutul de Chimie din Nice, Universitatea Côte d'Azur, Franța)

Teste de duritate Shore. Duritatea rășinilor reticulate a fost determinată cu ajutorul unui aparat de testare a durității Zwick Roell 3116. (Institutul de Chimie din Nice, Universitatea Côte d'Azur, Franța)

Testare la tracțiune. Proprietățile mecanice ale materialelor pregătite au fost determinate cu ajutorul unei mașini universale de testare Instron 3365 (Norwood, MA, SUA) echipată cu software-ul BlueHill Lite. (Institutul de Chimie din Nice, Universitatea Côte d'Azur, Franța)

Microscopie electronică de baleiaj (SEM). Caracterizarea secțiunilor de rupere ale eșantioanelor după testele de tracțiune, precum și dimensiunea și distribuția particulelor de chitosan au fost investigate prin microscopie electronică de baleiaj, cu ajutorul unui microscop SEM Tescan Vega 3 XMU. (Institutul de Chimie din Nice, Universitatea Côte d'Azur, Franța)

Analiza dimensională și măsurătorile potențialului zeta, ζ au fost determinate cu ajutorul unui instrument Malvern Zetasizer Nano ZS. (Departamentul de Științe și Tehnologii Biologice, Chimice și Farmaceutice al Universității din Palermo, Italia)

Microscopia electronică de transmisie (TEM) a fost realizată cu ajutorul unui microscop electronic de transmisie FEI Titan G2 60-300 cu rezoluție ultra-înaltă (FEI, Lausanne, Elveția) (Departamentul de Științe și Tehnologii Biologice, Chimice și Farmaceutice al Universității din Palermo, Italia)

Spectrele RMN 13C CP-MAS, în stare solidă au fost obținute pe un spectrometru Bruker Advance II 400 (Bruker, Billerica, MA, SUA) (Departamentul de Științe și Tehnologii Biologice, Chimice și Farmaceutice al Universității din Palermo, Italia)

Măsurătorile de absorbție UV-Vis au fost efectuate cu ajutorul unui spectrofometru Beckmann DU 650. (Departamentul de Științe și Tehnologii Biologice, Chimice și Farmaceutice al Universității din Palermo, Italia)

Măsurătorile voltametrice au fost efectuate cu un aparat voltametric alcătuit dintr-un stand Metrohm 663 VA combinat cu potențostatul Autolab și interfața IME663. (Departamentul de Științe și Tehnologii Biologice, Chimice și Farmaceutice al Universității din Palermo, Italia)

Sintezele asistate de microunde au fost efectuate cu un sistem monomod CEM DISCOVER. (Departamentul de Științe și Tehnologii Biologice, Chimice și Farmaceutice al Universității din Palermo, Italia)

Capitolul 2. Materiale termorezistente pe bază de chitosan cu proprietăți performante

2.1. Introducere

În studiile raportate, chitosanul a fost combinat cu rășini termorigide DGEBA. În această lucrare, propunem un sistem fără bisfenol A, prin înlocuirea DGEBA cu un tri-epoxid tri-aromatic, tris(4-hidroxifenil) metan triglicidil eter (TRIS). TRIS este un compus netoxic, utilizat deja în aplicații comerciale pentru bunuri de uz curent, inclusiv în produse cosmetice și cerneluri (tușuri).

Unul dintre obiectivele acestui studiu este de a evidenția influența chitosanului (CHI), cu 3 potențiale grupe funcționale reactive/unitate (glucozamină sau N-acetilglucozamină), în proiectarea materialelor termorezistente. Această lucrare propune o dovadă a conceptului că chitosanul poate fi utilizat ca un compus reactiv în proiectarea de materiale durabile. În acest fel, combinăm un monomer epoxidic netoxic cu un conținut ridicat de substanțe aromatice cu un biopolimer. Pentru a găsi raportul optim TRIS/CHI asupra comportamentului de polimerizare și a proprietăților finale, au fost studiate cinci formulări, cu un raport de până la 27 % CHI, cel mai mare utilizat vreodată, iar polimerizarea a fost investigată prin FT-IR și DSC in situ. Apoi, materialele obținute au fost analizate, proprietățile termomecanice au fost investigate prin DMA, teste de tracțiune, duritate Shore D, TGA. Astfel, studiul s-a axat pe cinci sisteme în care raportul masic al chitosanului a fost mărit la maxim. După cunoștințele noastre, acesta este primul studiu în care chitosanul a fost utilizat sub formă de pulbere solidă pentru a produce cele mai înalte performanțe raportate pentru rășinile termorezistente pe bază de chitosan [76].

2.2. Obținerea materialelor termorezistente pe bază de chitosan

Formulările de polimerizare (întărire) au fost preparate la diferite rapoarte procentuale de masă între compusul epoxidic și chitosan (**Tabelul 1.**). Pentru a iniția polimerizarea, în toate aceste formulări s-a adăugat 1 % 1-metilimidazol, procente masice.

Tabelul 2.1. Compoziția formulărilor pe baza procentelor masice de TRIS și CHI [76].

Sisteme	% TRIS	% CHI
TRIS	100	0
TRIS/9%CHI	91	9
TRIS/16%CHI	84	16
TRIS/22%CHI	78	22
TRIS/27%CHI	73	27

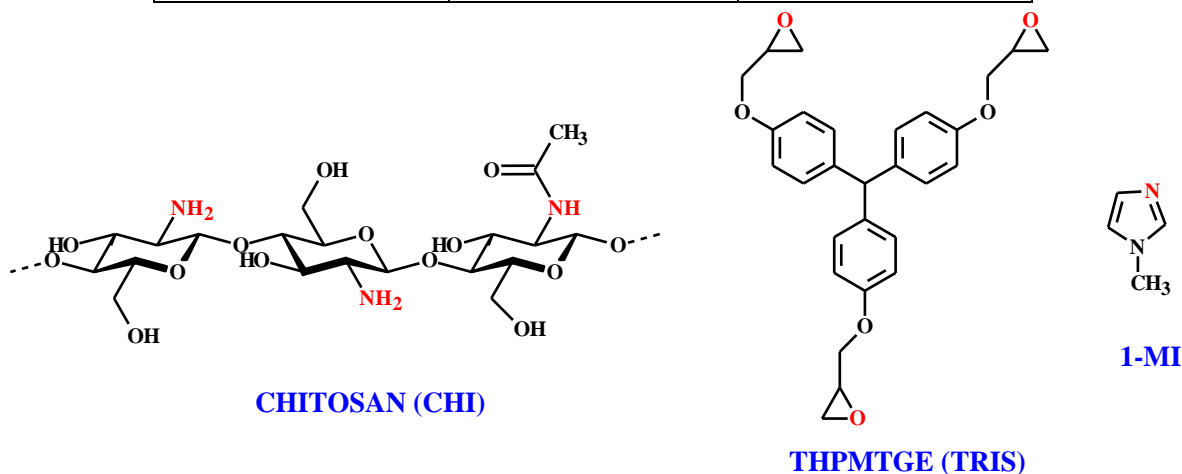


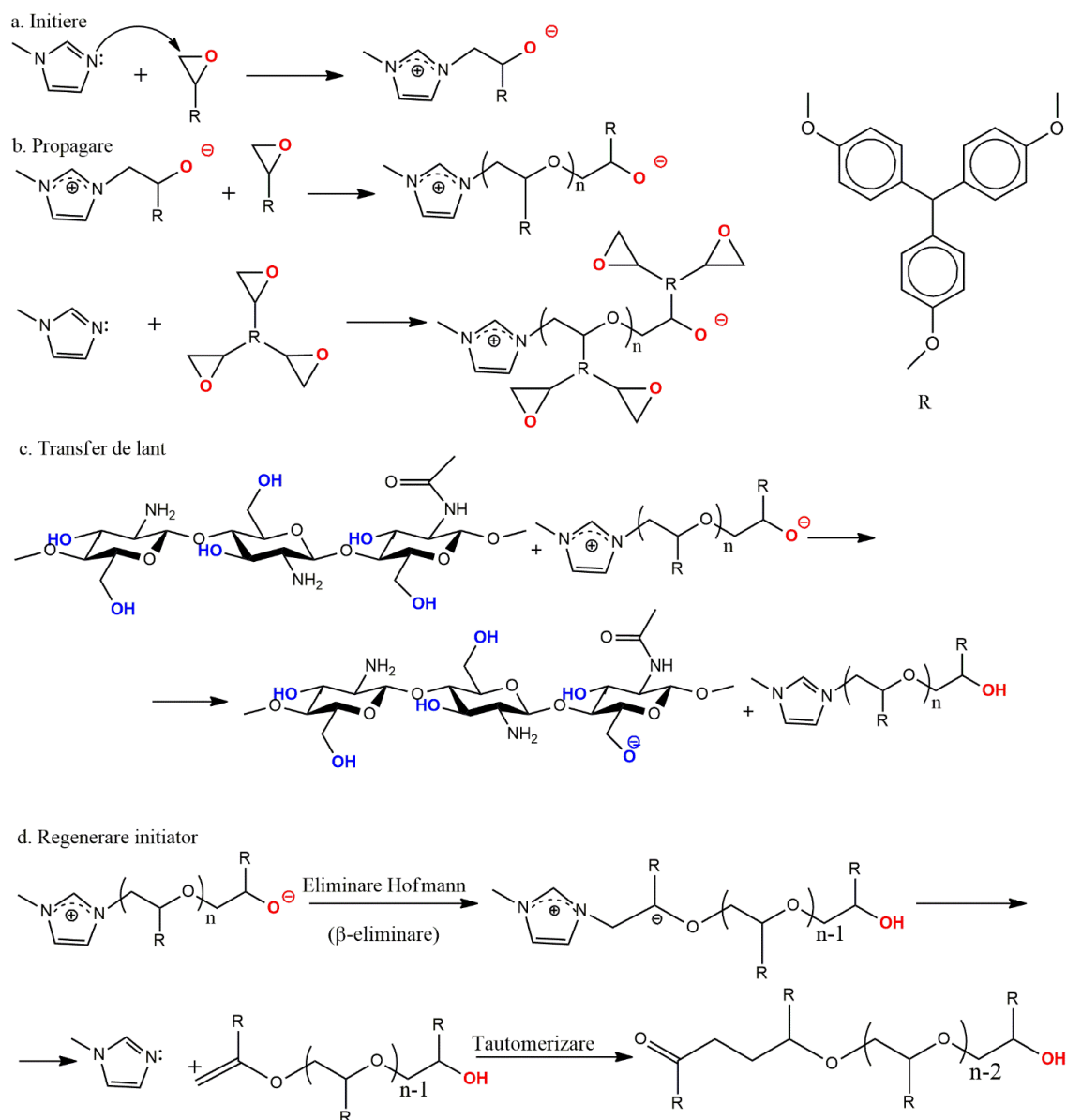
Figura 2.1. Structurile chimice ale compușilor utilizați în dezvoltarea materialelor termorezistente [76].

Pentru a pregăti amestecurile formulărilor și implicit, a materialelor termorezistente, monomerul epoxidic, THPMTGE, a fost încălzit la aproximativ 70 °C pentru a-i reduce vâscozitatea, apoi s-au adăugat cantitățile stabilite de chitosan și inițiator amestecându-se până la

omogenizare. Fiecare formulă a fost apoi turnată într-o matriță și polymerizată în cuptor cu convecție, urmând un program optimizat în prealabil prin DSC: 2 ore la 70 °C, 1 oră la 120 °C, 1 oră la 170 °C și 1/2 oră la 200 °C.

2.3. Rezultate și discuții

Pentru a crește reactivitatea sistemului chitosan-compus epoxidic, s-a ales o strategie care combină polymerizarea în lanț și polymerizarea cu creștere în trepte. În prezența compusului 1-MI, triepoxidul THPMTGE este capabil să autoreticuleze prin intermediul unei polymerizări anionice în lanț (**Figura 2.2.**). Această reacție implică în primul rând etapa de inițiere prin atacul nucleofilic al 1-MI asupra grupărilor oxiranice cu formarea speciilor active de polymerizare în lanț, zwitterionii (**Figura 2.2.a**), urmată de propagarea care implică anionii alcoxidici (**Figura 2.2.b**).



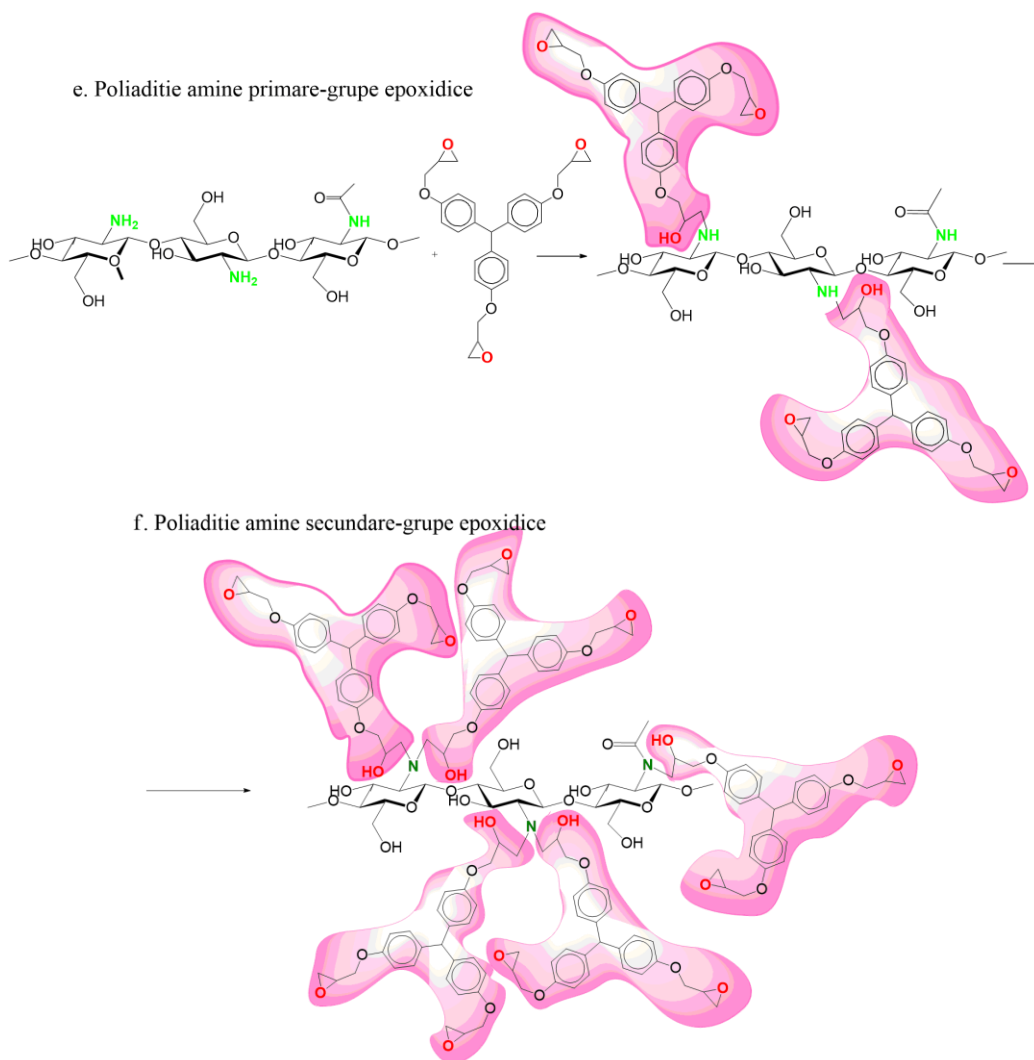


Figura 2.2. Mecanismul combinat ipotetic de polimerizare anionică în lanț și de poliadiție de creștere în trepte a THPMTGE cu chitosan în prezența 1-metil-imidazolului [76].

Reacția schematizată de homopolimerizare a THPMTGE este prezentată în figura 2b. Deoarece chitosanul conține grupe $-OH$, reacția de transfer în lanț care ar putea avea loc între macromerul oxi-anionului și protonii din $-OH$ este prezentată în **Figura 2.2.c**. Ar trebui să subliniem că aceste reacții au loc în pH acid, prin urmare nu ne așteptăm să aibă loc în prezența 1-MI care este neutru ($pK_a = 7,1$) [80]. O altă reacție potențială trebuie luată în considerare: regenerarea inițiatorului prin eliminare Hofmann, urmată de o reacție de tautomerizare (**Figura 2.2.d**). În paralel, poate avea loc o polimerizare cu creștere în trepte prin interacțiunea dintre grupele aminice primare sau secundare ale chitosanului și inelele epoxidice (**Figura 2.2.e** și **Figura 2.2.f**) [51][81][76].

2.3.1. Spectroscopia FT-IR

Spectrele FT-IR au fost înregistrate prin tehnica de reflexie totală atenuată cu cristal de diamant (ATR), utilizând 64 de scanări, la o rezoluție de 2 cm^{-1} în intervalul $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Reacțiile de reticulare au fost monitorizate *in situ*, adică formulările proaspăt preparate au fost polimerizate prin încălzire de la 30 la 130 °C la 10 °C/min . Spectrele FT-IR au fost colectate la fiecare minut în timpul încălzirii. Spectrele FTIR ale rășinilor reticulate au fost, de asemenea, realizate la 170 °C și, respectiv, 200 °C . Pentru a urmări modificările structurale în timpul polimerizării, au fost înregistrate spectrele FTIR ale compușilor inițiali (**Figura 2.3.** și **Tabelul 2.2.**).

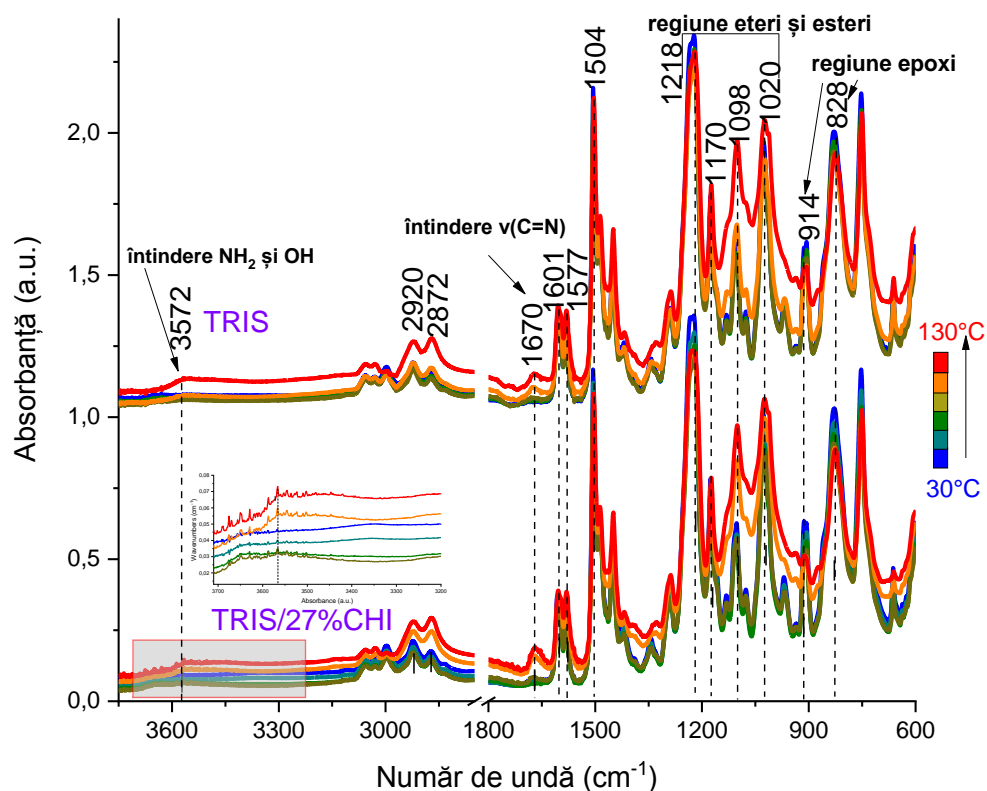


Figura. 2.4.c. Evoluția spectrelor FT-IR ale amestecurilor proaspete TRIS, și TRIS/27%CHI în timpul încălzirii de la 30 la 130 °C la 10 °C/min [76]

Examinând spectrele celor 5 amestecuri reactive analizate în intervalul de temperatură de la 30 la 130 °C (**Figura 1.1.2.**), se poate observa pentru toate formulările că apar modificări structurale odată cu creșterea temperaturii. Benzile grupelor -NH_2 și -OH sunt deplasate de la 3660 la 3572 cm^{-1} cu o creștere a intensității, semn că: aceste grupări au reacționat cu inelele epoxidice și, de asemenea, tăria legăturii de hidrogen a crescut prin formarea de noi funcții -OH în timpul reacțiilor de poliadiție. De asemenea, odată cu creșterea temperaturii, se poate observa că absorbția oxiranului la 914 cm^{-1} scade, dar nu dispăre complet la 130 °C , în timp ce la probele postpolimerizate la 200 °C se observă că acest vârf a dispărut complet. Picul caracteristic pentru balansarea C-H este încă prezent la 828 cm^{-1} , dar cu o amplitudine mai mică deoarece această

bandă este prezentă și în eterul generat de deschiderea inelului epoxidic (**Figura 2.4.a,b,c**). Apariția unui nou pic la 1670 cm^{-1} prin creșterea temperaturii până la $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ poate fi atribuit unei întinderi $\nu(\text{C}=\text{N})$ a 1-MI regenerat, așa cum s-a discutat deja și s-a emis ipoteza din **Figura 2.2.d**. Acest vârf apare în 1-MI pur la 1680 cm^{-1} (**Figura 2.3**. și **Tabelul 2.2**.) [76].

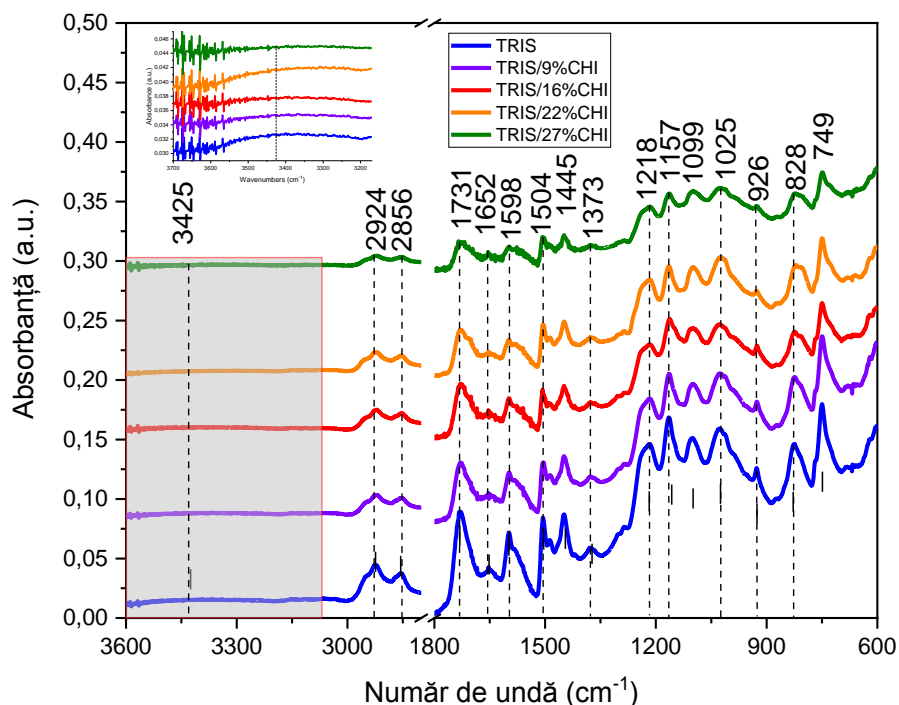


Figura 2.5.b. Spectre FTIR înregistrate pentru materialele termorezistente post-polimerizate la $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [76].

Spectrele probelor reticulate în cuptor, conform protocolului menționat până la $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ și până la $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sunt prezentate în **Figura 2.5.a**. și **Figura 2.5.b**. În spectrele probelor polimerizate la $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Figura 2.5.b**), putem observa picul de la 1731 cm^{-1} care poate fi atribuit grupărilor carbonilice rezultate din etapa de tautomerizare a zwitterionului, după eliminarea Hofmann (**Figura 2.2.d**) [82][83][84]. Este necesară prezența unui anion pentru a facilita β -eliminarea a hidrogenului. Dacă β -eliminarea este posibilă, 1-MI se poate regenera continuu, ceea ce îi crește reactivitatea în procesul de polimerizare, așa cum s-a presupus anterior.

2.3.2. Calorimetrie cu scanare diferențială (DSC)

Amestecurile proaspete de formulare au fost plasate în creuzete de aluminiu de $40\text{ }\mu\text{L}$. DSC a fost utilizat pentru a studia reactivitatea formulărilor și valorile de tranziție vitrosă ale materialelor termorezistente obținute, folosind o viteză de temperatură de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pe un interval de temperatură de $25 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pentru a studia reactivitatea chitosanului cu monomerul tri epoxidic THPMTGE, s-au efectuat analize DSC dinamice asupra formulărilor selectate. Rezultatele obținute sunt prezentate în **Figura 2.6**. și în **Tabelul 2.3**.

Din studiile DSC, se poate observa că toate formulările au aproximativ același interval de temperatură de reacție, între ~ 90 și 150 °C. Din cele 5 formulări, se poate observa că reacția de reticulare a TRIS este favorizată de prezența chitosanului, iar sistemele TRIS/9%CHI și TRIS/16%CHI sunt mai exotermice. Prin comparație, formularea fără chitosan, TRIS are o entalpie de homopolimerizare de aproximativ ≈ 408 J/g, în timp ce formulările TRIS/9%CHI și TRIS/16%CHI prezintă o valoare entalpică similară, dar mai mare, de aproximativ ≈ 486 J/g atunci când se ia în considerare doar masa de rășină epoxidică. În sistemele cu un conținut mare de chitosan, entalpia de reacție începe să scadă, astfel încât amestecurile TRIS/22%CHI și TRIS/27%CHI prezentând valori mai mici de ≈ 459 și, respectiv, ≈ 446 J/g [76]. Valorile crescute ale entalpiilor de reacție de polimerizare în comparație cu cea a sistemului TRIS de referință arată că polizaharidele intră în reacție cu inelul epoxidic, prin reacții de poliadiție la grupele -OH sau -NH₂, așa cum se presupune în mecanismele presupuse prezentate în **Figura 2.6.** și în bună concordanță cu rezultatele FTIR.

Tabelul 2.3. Date DSC ale polimerizării formulărilor TRIS și TRIS/CHI inițiate de 1-MI [76].

Sisteme	T_{peak} (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (J/g) Normalizate la masa de epoxid
TRIS	114 ± 1	408 ± 5	408 ± 5
TRIS/9%CHI	114 ± 1	446 ± 5	486 ± 5
TRIS/16%CHI	112 ± 1	411 ± 5	487 ± 5
TRIS/22%CHI	112 ± 1	360 ± 5	459 ± 5
TRIS/27%CHI	105 ± 1	326 ± 5	446 ± 5

2.3.3. Analiza termogravimetrică (TGA)

Pentru analiza termogravimetrică s-au testat probe de 10-15 mg, folosind o încălzire dinamică de la 25 la 1000 °C, cu 10 °C/min, în tăvi de alumina de 70 μ L, sub un debit de 50 mL/min de aer. Temperatura de degradare a materialelor a fost considerată cea de T_{5%}, reprezentând temperatura corespunzătoare procentului de 5% din pierderea de masă a probei. Din **Figura 2.7.** și **Tabelul 2.4.** se poate observa că temperatura de degradare a materialelor la o pierdere de masă de 5% scade odată cu cantitatea de chitosan [76].

În **Figura 2.7.** se poate observa că materialele termorezistente epoxidice/chitosan au un comportament termic apropiat de cel al homopolimerului TRIS. Excepție de la această tendință este etapa de degradare în intervalul 250-350 °C, când materialele termorezistente pierd aproximativ 20% din masa lor. Această primă etapă de descompunere a rețelelor epoxidice/chitosan poate corespunde degradării lanțurilor de chitosan încorporate în matricea epoxidică, deoarece cu cât conținutul de chitosan este mai mare, cu atât degradarea este mai mare: TRIS/27%CHI > TRIS/22%CHI > TRIS/16%CHI > TRIS/9%CHI. Aceste etape pot fi observate mai clar în **Figura 2.7.**, care prezintă masa derivată, precum și modul în care chitosanul influențează stabilitatea termică a sistemelor [76].

2.3.4. Proprietățile reologice ale materialelor termorezistente

Pentru a analiza aceste proprietăți, s-au efectuat analize mecanice dinamice (DMA) unor eșantioane dreptunghiulare realizate cu dimensiunile de $50 \times 8 \times 4 \text{ mm}^3$ (lungime \times lățime \times grosime). Modulele de acumulare (E') și de pierdere (E''), precum și factorul de amortizare ($\tan \delta = E''/E'$) au fost colectate la o frecvență de 1,0 Hz, la o viteză de încălzire de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de la -100 la $350 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizând un ansamblu de încovoiere în 3 puncte. Valorile densității de reticulare au fost calculate cu ajutorul ecuației:

$$\nu = \frac{E'}{3RT}$$

unde E' este modulul de acumulare al probei în regiunea platoului înalt elastică la $T_g + 40 \text{ }^\circ\text{C}$, R este constanta gazelor, iar T este temperatura absolută în Kelvin.

Analizele DMA au fost efectuate pentru a studia evoluția proprietăților vâscoelastice ale materialelor și, de asemenea, pentru a afla efectul contribuției chitosanului asupra comportamentului termo-mecanic al materialelor termorezistente proiectate. Rezultatele DMA obținute sunt prezentate în **Figura 2.8.** și în **Tabelul 2.4.**, pentru intervalul de temperatură cuprins între -100 și $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

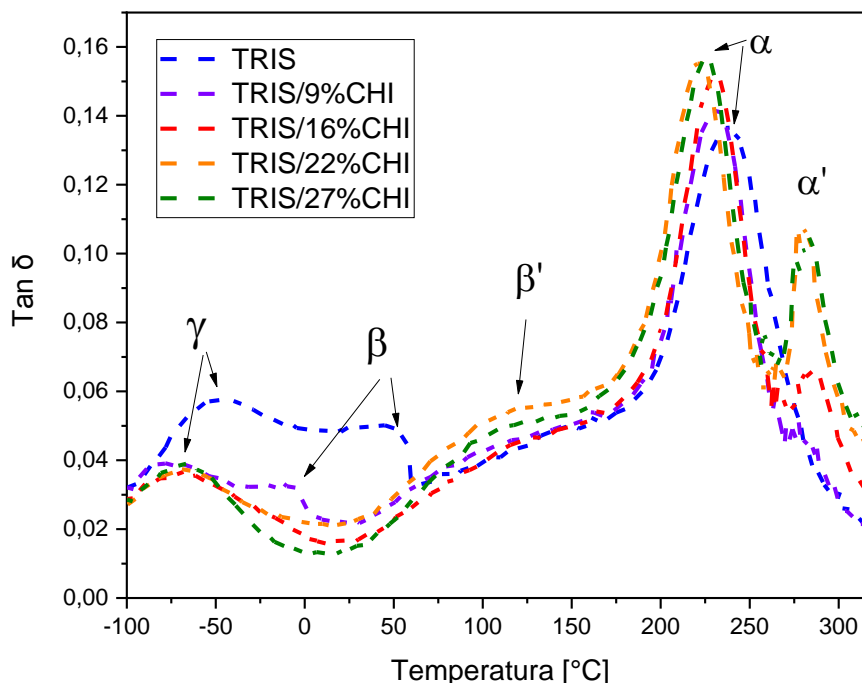


Figura 2.8.a. Evoluția factorului de pierdere ($\tan \delta$) în funcție de temperatură pentru materialele termorezistente TRIS și TRIS/CHI [76].

Mișcările polimerice în lanț sunt caracterizate în principal în analiza DMA prin tranzițiile α , β și γ . Astfel, relaxările γ și β ale sub-relaxărilor sticloase sunt asociate cu mișcările și rotațiile

locale ale grupurilor laterale, în timp ce mișcările lanțului principal sunt legate de relaxarea α [86]. Valorile maximelor $\tan \delta$ arată că materialele care conțin polizaharide au valori apropiate ale relaxării α , în comparație cu rășina pură TRIS: 225 - 230 °C față de 238 °C. Aceste rezultate arată o bună omogenitate și compoziție a rețelelor obținute cu CHI, cu lățimea relaxării α aproape neschimbată indiferent de compoziția sistemului, un rezultat neașteptat și deosebit. Astfel, amplitudinea pic-urilor $\tan \delta$ crește odată cu cantitatea de chitosan TRIS < TRIS/9%CHI < TRIS/16%CHI < TRIS/22%CHI < TRIS/27%CHI împreună cu densitățile de reticulare care sunt ușor mai mici 4,32 - 3,95 vs. 4,38 (pentru TRIS) $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$ (**Tabelul 2.4.**), dovedind din nou faptul că, chitosanul contribuie la coeziunea chimică prin poliadezivi epoxidici rezultând rețele omogene cu densități și proprietăți vâscoelastice similare [76].

Se poate evidenția faptul că fiecare sistem are o relaxare α' suplimentară care este mai mare odată creșterea conținutului de chitosan, la 280-285 °C, evidențiind performanța termomecanică ridicată a materialelor termorezistente TRIS/22%CHI sintetizate [76]. Vârful α' nu se regăsește în cazul homopolimerului TRIS. Modulele de acumulare măsurate în regiunile sticloase ale materialelor sunt în jur de $2,8 \times 10^3$ - $3,7 \times 10^3$ MPa. Sistemul TRIS are cea mai mică valoare, 2,8 GPa, în timp ce, cea mai mare valoare a modulului a fost obținută pentru termosistemul TRIS/22%CHI, $\sim 3,7$ GPa, semn al unei rețele rigide care evidențiază contribuția inelelor piranozice ale chitosanului în cadrul rețelei copolimerice [76].

Tabelul 2.4. Proprietăți termomecanice ale materialelor pe bază de chitosan din DMA, DSC (T_g) și TGA ($T_{5\%}$) [76].

Sisteme	T_g , DSC (°C)	$\tan \delta$ (T_α) (°C)	T_γ (°C)	T_β (°C)	$T_{\beta'}$ (°C)	$T_{\alpha'}$ (°C)	E' (MPa) în zona sticloasă (la 25 °C)	E' (MPa) în zona înalt elastică $T_g + 40$ °C	ν ($\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$T_{5\%}$, TGA (°C)
TRIS	182	238	-52	44	-	-	2839.75	320.88	4.38	350
TRIS/9%CHI	205	230	-75	-5	108	280	3496.45	322.86	4.42	300
TRIS/16%CHI	191	230	-71	-	108	285	3613.79	301.76	4.13	288
TRIS/22%CHI	175	224	-72	-	109	281	3704.76	296.28	4.05	280
TRIS/27%CHI	188	225	-73	-	109	284	3318.21	289.01	3.95	285
CHI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80

2.3.4. Proprietățile de rezistență ale materialelor termorezistente

2.3.4.1. Teste de duritate Shore

Dispozitivul de duritate Shore D a fost aplicat ușor cu ajutorul piciorului de presare pe materialele testate cu o forță de încărcare de $50 \text{ N} \pm 0,5 \text{ N}$, utilizând standardele ISO 7619-1, ASTM D2240. După contactul ferm, valoarea durității a fost citită și înregistrată de trei ori pentru fiecare tip de eșantion. S-au măsurat trei eșantioane din fiecare sistem de formulare și s-a calculat media valorilor. Duritatea materialelor obținute a fost măsurată cu ajutorul testului de duritate Shore prin penetrarea unui piston cu arc. Fiind materiale dure, toate sistemele au fost măsurate cu o scală Shore D. După cum se prezintă în **Tabelul 2.5.** și în **Figura 2.10,** materialele relevă valori

apropiate, de la 86 la 89 SD, astfel, toate sistemele corespund unor materiale extradure. De asemenea, densitățile calculate nu prezintă diferențe semnificative. Sistemul TRIS/27%CHI cu cea mai mare densitate, $\sim 1,20$, poate fi explicată prin cea mai mare cantitate în chitosan.

Tabelul 2.5. Rezultatele testelor de duritate Shore și valorile densității [76].

Sisteme	Shore D	ρ
TRIS	89 \pm 1	1.13
TRIS/9%CHI	87 \pm 1	1.13
TRIS/16%CHI	87 \pm 1	1.15
TRIS/22%CHI	87 \pm 1	1.13
TRIS/27%CHI	86 \pm 1	1.20

2.3.4.2. Proprietățile de rezistență la rupere

Au fost testate cinci eșantioane ($75 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$) pentru fiecare formulare, cu o viteză de 10 mm/min, utilizând standardul ISO 527-2, ASTM D412, iar apoi s-a realizat media datelor rezultate. S-au analizat proprietățile de tracțiune ale materialelor, cum ar fi modulul lui Young (E), alungire la rupere și rezistența la rupere pentru cele 5 sisteme pe bază de chitosan și compusul epoxidic TRIS (**Figura 2.9.** și **Figura 2.10.**).

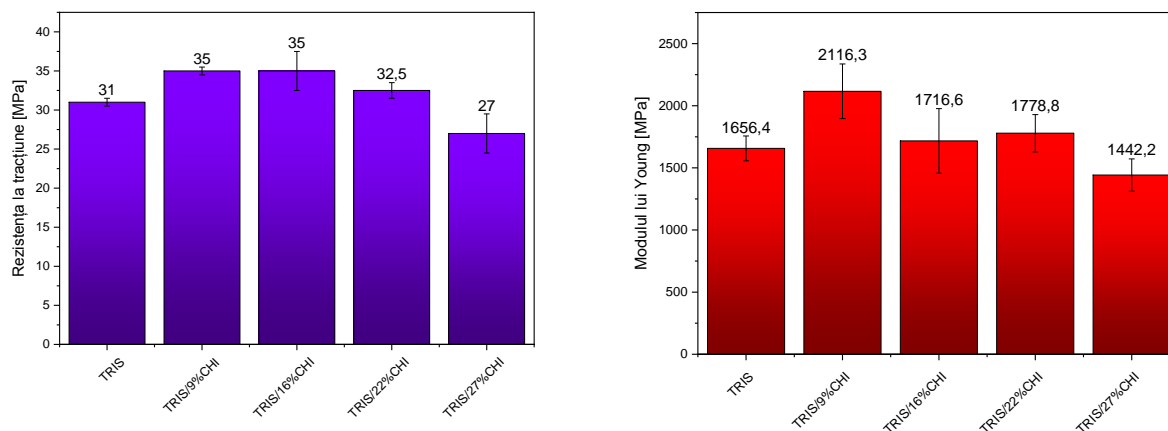


Figura 2.9. Rezistența la tracțiune și modulul lui Young ale materialelor termorezistente TRIS și TRIS/CHI [76].

Aceste proprietăți mecanice sunt foarte importante pentru aplicațiile tehnice ale acestora, deoarece, de exemplu, modulul lui Young oferă informații despre rigiditatea materialului. Se poate observa o creștere a modulului Young odată cu creșterea conținutului de chitosan, dacă luăm ca referință valoarea E a homopolimerului TRIS, cu excepția materialului termorezistent TRIS/27%CHI. Valoarea E a TRIS este de aproximativ $\sim 1656 \text{ MPa}$, în timp ce, cea mai mare valoare E este cea a termosistemului TRIS/9%CHI de $\sim 2116 \text{ MPa}$, urmată de TRIS/22%CHI cu E $\sim 1779 \text{ MPa}$ și TRIS/16%CHI cu E $\sim 1717 \text{ MPa}$. În concordanță cu rezultatele DMA, TRIS/9%CHI dovedește o T_{α} ridicată de $\sim 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ și o rezistență la tracțiune de aproximativ 35 MPa, apropiată de cea a TRIS/16%CHI, în timp ce pentru homopolimerul TRIS această valoare

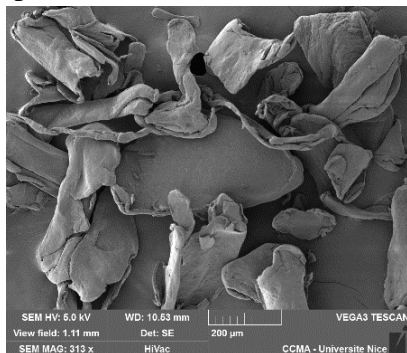
ajunge la aproximativ 31 MPa. Aceste rezultate ale testelor de tracțiune și DMA, coroborate cu cele anterioare structurale (FTIR) și de reactivitate termică (DSC), arată că grupările funcționale prezente pe chitosan (-NH₂ și -OH) participă la reacția cu TRIS și astfel chitosanul face parte din rețeaua termorezistentă [76]. Modulul lui Young prezintă valori semnificativ ridicate și apropiate pentru cele două materiale TRIS/9%CHI și TRIS/22%CHI cu 2116 MPa și respectiv 1779 MPa. Cea mai mică valoare a fost înregistrată de sistemul TRIS/27%CHI cu 1442 MPa, urmat îndeaproape de TRIS cu 1656 MPa. Aceste sisteme au prezentat cea mai mare rigiditate.

După cunoștințele noastre, aceste materiale au cele mai bune proprietăți mecanice dintre toate materialele studiate pe bază de chitosan cu rășini fără a utiliza chitină sau nanofibre de chitosan pentru a îmbunătăți aceste proprietăți. Satheesh și colab. [50] au preparat sisteme pe bază de chitosan folosind DGEBA și hexametildiamină (HMDA) ca întăritor. Materialele obținute au prezentat valori ale rezistenței la tracțiune de aproximativ 15-24 MPa și module Young între 100 și 1100 MPa. Kanthiya și colab. [44] au raportat prepararea materialelor pe bază de chitosan cu poli(acid lactic) și cauciuc natural epoxidat (ENR). Aceste sisteme au prezentat o rezistență ridicată la tracțiune, ~16-30 MPa, modulele lui Young au fost în jur de 665-1088 MPa, iar alungire la ruperea la rupere ~7 %.

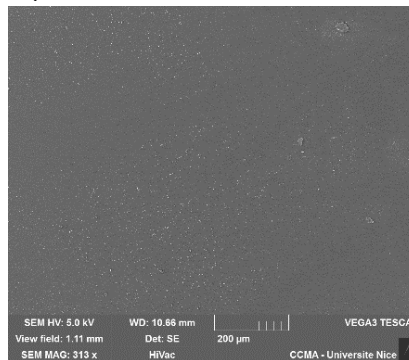
2.3.5. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) a fost utilizată pentru a examina morfologiile secțiunilor de rupere ale materialelor pe bază de chitosan după testarea la tracțiune și, de asemenea, aspectul pudrei de chitosan. Imaginea SEM (**Figura 2.11.a**) a chitosanului de referință arată că dimensiunile și formele particulelor ale pudrei (solide) de chitosan sunt neregulate, cu dimensiuni în jur de 200- 500 μm, prezentând mai multe particule asemănătoare unor plăci. Din micrografia homopolimerului TRIS putem observa un aspect neted și omogen (**Figura 2.11.b**) [76].

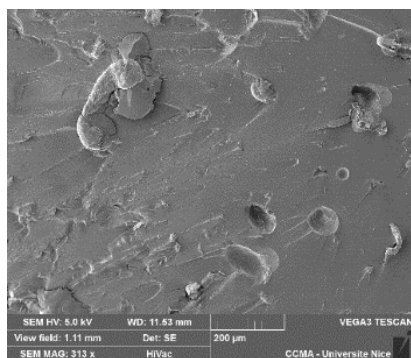
În imaginile probelor pe bază de chitosan (**Figura 2.11.c-f**) putem observa că particulele de chitosan sunt dispersate larg și uniform, fiind în unele cazuri puternic deformate, rupte la mijloc, iar la o inspecție mai atentă, în toate materialele pe bază de chitosan sunt vizibile fragmente mai mici de particule de chitosan, în comparație cu pudra de chitosan pură, dimensiunile particulelor fiind de aproximativ zece ori mai mici (aproximativ 20-30 μm) [76].



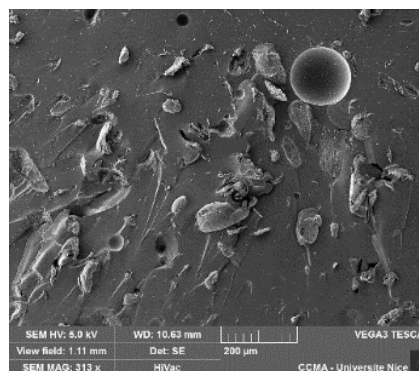
a) CHI



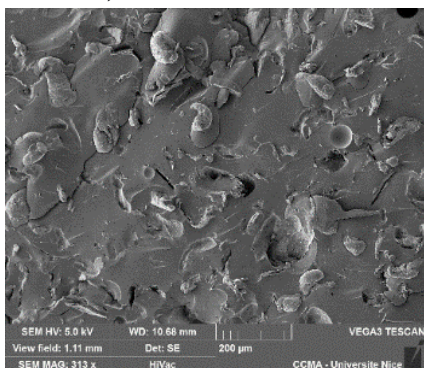
b) TRIS



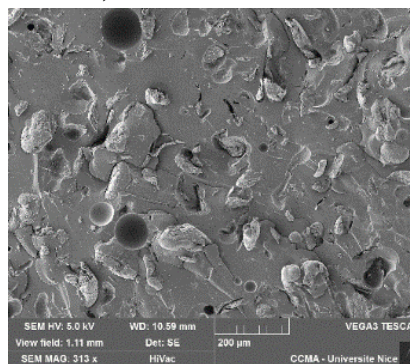
c) TRIS/9%CHI



d) TRIS/16%CHI



e) TRIS/22%CHI



f) TRIS/27%CHI

Figura 2.11. Micrografiile SEM ale pudrei de chitosan (a) și TRIS și ale suprafeței de rupere a probelor (c,d,e,f) în funcție de compoziție după experimentele de testare la tracțiune [76].

2.3.6. Stabilitatea în apă

Materialele rectangulare ($13 \times 8 \times 4 \text{ mm}^3$) au fost imersate în apă distilată la temperatura camerei ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) timp de 30 de zile, utilizându-se metoda ASTM D570 pentru a evalua absorbția apei a materialelor dezvoltate. Astfel, probele au fost scoase din apă, șterse ușor cu hârtie absorbantă și a fost măsurată masa umedă o dată la 24 de ore. Procentul de absorbție a apei, de către probelor analizate s-a calculat astfel:

$$\text{WA \%} = \frac{w_u - w_i}{w_i} \cdot 100$$

unde w_i este masa condiționată, iar w_u este masa umedă a probelor.

Figura 2.12. indică evoluția absorbției apei de către materialele termorezistente dezvoltate. Conform literaturii, prezența porilor și a microfisurilor pot influența absorbția apei de către materiale.

Este binecunoscut faptul că chitosanul posedă un caracter hidrofil datorită grupelor hidroxil prezente în structura sa. În plus, conform mecanismului propus de polimerizare cu creștere în trepte, unde în urma reacțiile de poliadiție, care au loc între grupările amino primare și respectiv, secundare cu grupele epoxidice, rezultă alte grupe hidroxilice care favorizează WA% datorită legăturii de hidrogen cu apa. Așadar, după 30 de zile, absorbția apei de către sistemele TRIS este de aproximativ 2,7 % în greutate, spre deosebire de materialele termorezistente pe bază de

chitosan, unde absorbția apei crește odată cu adăugarea de chitosan: de la 4,08 % pentru TRIS/9CHI până la 8,35 % pentru TRIS/27CHI.

Jabeen și colab. [77] au realizat amestecuri de chitosan/bisfenol F diglicidil eter (CHI/DGEBF) în soluții apoase acide, care au prezentat o scădere a absorbției apei pe măsură ce a crescut conținutul de epoxid. Astfel, sistemul cu cea mai mică cantitate de compus epoxidic atinge până la 231% WA în 65 de minute.

2.4. Concluzii

✓ Acest studiu relevă sinteza fără precedent a materialelor pe bază de chitosan cu conținut ridicat de chitosan, cu proprietăți performante, prin reacția directă a chitosanului fără etape preliminare de dizolvare în mediu acid (pentru a evita utilizarea solvenților), cu un monomer triaromatic tri-epoxidic.

✓ A fost propus un mecanism de polimerizare combinat, incluzând polimerizarea lanțului de creștere și poliadiția.

✓ Cinci rășini termorezistente au fost preparate prin reacția acestuia cu un triepoxid aromatic. Formulările dezvoltate au prezentat o reactivitate de polimerizare foarte bună, studiată cu ajutorul FT-IR și DSC in situ, în special rășina TRIS/9%CHI.

✓ Proprietățile termice și mecanice ale materialelor testate prin DMA, teste de tracțiune și analiza Shore au evidențiat cele mai înalte proprietăți raportate pentru materialele pe bază de chitosan.

✓ În special, sistemele termorezistente TRIS/9%CHI și TRIS/16%CHI prezintă un $\tan \delta$ ridicat de ~ 230 °C însoțit, de asemenea, de $\tan \delta$ secundar de ~ 280 și 285 °C, împreună cu un modul Young ridicat ~ 2116 și 1716 MPa, rezistență la tracțiune de ~ 35 MPa și $T_{5\%} \sim 300$ °C.

✓ Toate aceste rezultate, împreună cu ușurința de sinteză, printr-un număr redus de etape de prelucrare și de substanțe chimice (nu au fost implicați solvenți), fac ca aceste sisteme să fie fezabile ca matrici structurale în aplicații de performanță.

Capitolul 3. Rășini termorezistente cu resorcinol eter diglicidilic reticulate cu chitosan

3.1. Introducere

În capitolul anterior [76], s-a examinat efectul chitosanului în dezvoltarea de rășini termorezistente durabile, prin combinarea acestuia cu un triepoxid triaromatic netoxic, tris(4-hidroxifenil) metan triglicidil eterul triglicidilic. Materialele termorezistente proiectate au prezentat proprietăți performante ridicate: tranziție vitroasă ridicată ~ 230 °C, modulul lui Young ridicat ~ 2116 și 1716 MPa, rezistență la tracțiune de ~ 35 MPa și $T_{5\%} \sim 300$ °C. În acest capitol, chitosanul a fost utilizat în proporții de până la 27 %. Pentru a crește conținutul de materiale pe bază de compuși naturali, în această lucrare propunem o formulare complet bio prin combinarea chitosanului cu un bi-epoxid monoaromatic natural, resorcinol diglicidil eter (RDGE). RDGE are avantaje importante, cum ar fi reactivitatea ridicată, potențialul de polimerizare rapidă, ceea ce îl face un compus ideal pentru a fi reacționat cu chitosanul, un biopolimer cu grupe funcționale

interesante pentru a fi utilizate în reticulare [105][106]. Prin urmare, chitosanul este utilizat aici ca material de umplură cu potențiale abilități de reticulare. În această lucrare s-a folosit un conținut ridicat de chitosan, de până la 44 %. A fost analizată influența polizaharidei asupra reactivității în timpul creării rețelei 3D, dar și asupra proprietăților mecanice și termice ale materialelor proiectate. Rășinile termorezistente proiectate fiind produse din compuși naturali și regenerabili [107][108], au fost produse și din punct de vedere al sustenabilității [104].

3.2. Obținerea materialelor termorezistente

În **Figura 3.1.** sunt prezentate structurile chimice ale rășinii epoxidice termorigide (RDGE), ale chitosanului ca agent de întărire, ale inițiatorilor BDMA și DMP-30. Acești compuși au fost introduși într-un pahar de sticlă, în diferite rapoarte procentuale de masă epoxid:chitosan, au fost amestecați omogen, apoi s-au adăugat 2,5 % de BDMA și 2,5 % de DMP-30 (procente masice) sub amestecare continuă. S-a preparat o formulare fără chitosan, dar care conține amestecul de inițiatori de polimerizare, aceasta fiind cea de referință. Toate formulările au fost turnate în forme și au fost polimerizate într-un cuptor, urmând un program optimizat în prealabil prin DSC: 2 ore la 90 °C, 1 oră la 130 °C și 1 oră la 150 °C [104].

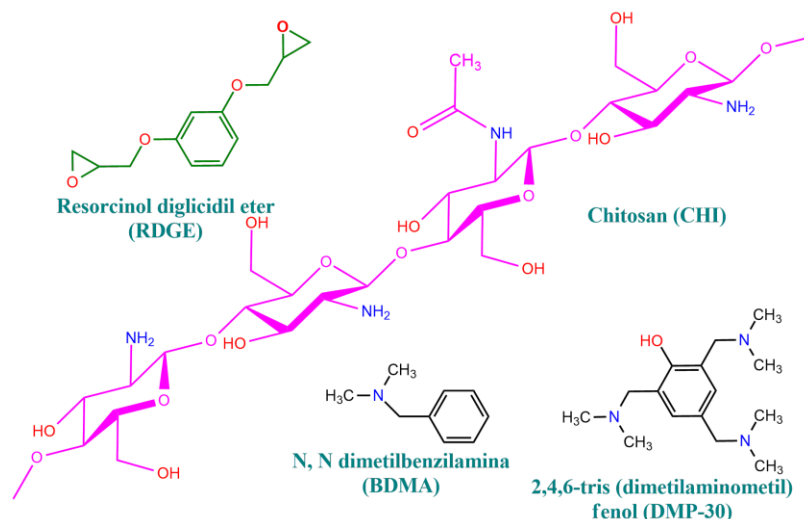


Figura 3.1. Structurile chimice ale compușilor utilizați pentru proiectarea rășinilor termorezistente [104].

Tabel 3.1. Compoziția formulărilor preparate [104].

Sisteme	% RDGE	% CHI
RDGE	100	0
RDGE /16CHI	84	16
RDGE /28CHI	72	28
RDGE /37CHI	63	37
RDGE /44CHI	56	44

3.3. Rezultate și discuții

Pentru a mări reactivitatea sistemelor chitosan-epoxidice, s-a ales o strategie care combină polimerizarea în lanț și polimerizarea în trepte. În prezența BDMA și DMP-30, RDGE se poate autoreticula prin intermediul unei polimerizări anionice în lanț (**Figura 3.2**) [104].

Această reacție implică în primul rând etapa de inițiere (**Figura 3.2.a**) prin atacul nucleofilic al BDMA susținut de DMP-30 [109] [110], asupra grupărilor oxiranice cu formarea oxianionilor, specia activă a polimerizării anionice în lanț, urmată de propagarea (**Figura 3.2.b**) în care oxianionii formați vor reacționa în continuare cu noi inele oxiranice, rezultând o polimerizare de creștere în lanț [111]. Apoi, pot avea loc reacții de transfer de lanț (**Figura 3.2.c**) între macromerul oxianionic și protonii din cadrul grupărilor hidroxil din structura chitosanului [104]. Ca reacții secundare, inițiatorul poate fi regenerat prin β -eliminare ca urmare a încălzirii și poate rezulta o legătură dublă (C=C), [112] urmată de tautomerizare, care are ca rezultat o grupare carbonil (C=O) [82]. (**Figura 3.2.**) De asemenea, grupările aminice primare sau secundare ale chitosanului pot reacționa cu inelele epoxidice, prin urmare, se va construi o rețea chitosan-epoxidică printr-o polimerizare cu creștere în trepte. În plus, pot avea loc reacții de eterificare care implică grupele hidroxil ale chitosanului și funcțiile epoxidice [109][113][104].

3.3.1. Calorimetrie cu scanare diferențială (DSC)

Pentru a investiga influența chitosanului și a raportului acestuia asupra reticulării RDGE/CHI, au fost efectuate analize DSC dinamice, așa cum este reprezentat în **Figura 3.3**. Temperaturile maxime de polimerizare pentru formulările RDGE și RDGE/16CHI se înregistrează la 108 °C și, respectiv, 105 °C, în timp ce creșterea conținutului de CHI determină temperaturile să scadă până la aproximativ 102-99 °C (**Tabelul 3.2.**). Prin integrarea vârfurilor de polimerizare DSC am obținut degajarea totală de căldură a reacției care crește din nou odată cu conținutul de CHI, de la 337 J/g la 480 J/g pentru sistemele RDGE/CHI, spre deosebire de homopolimerizarea RDGE, unde valoarea măsurată este de ~ 316 J/g (**Tabelul 3.2.**).

Tabel 3.2. Date DSC dinamice obținute în timpul încălzirii la 10 °C/min a formulărilor termorezistente [104].

Sisteme	ΔH (J/g)	ΔH (J/g) normalizat la masa de epoxid	T_{pic} (°C)
RDGE	316	316	108
RDGE/16CHI	480	819	105
RDGE/28CHI	376	889	102
RDGE/37CHI	341	1017	100
RDGE/44CHI	337	1199	99

Studiile DSC arată în mod clar că adaosul de chitosan în formulările de polimerizare a RDGE favorizează procesul de polimerizare, scăzând debutul reacției (efect catalitic) și intervalul de temperatură de reacție, dar, de asemenea, crescând rata de polimerizare și entalpia, în

comparație cu homopolimerizarea RDGE. Toate aceste rezultate indică faptul că chitosanul acționează ca un co-reactant, participând la mecanismul de reticulare RDGE [104]. Comparând cu rezultatele prezentate în Capitolul 2., unde sistemele reactive au prezentat entalpii de reacție mai mici 446-326 J/g, putem observa aici o reactivitate ușor mai mare a diepoxidului monoaromatic, RDGE, cu CHI, în comparație cu cea a triepoxidului triaromatic/CHI.

3.3.2. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectrele FT-IR ale probelor RDGE și RDGE/CHI reticulate la 150 °C sunt prezentate în **Figura 3.4a.**

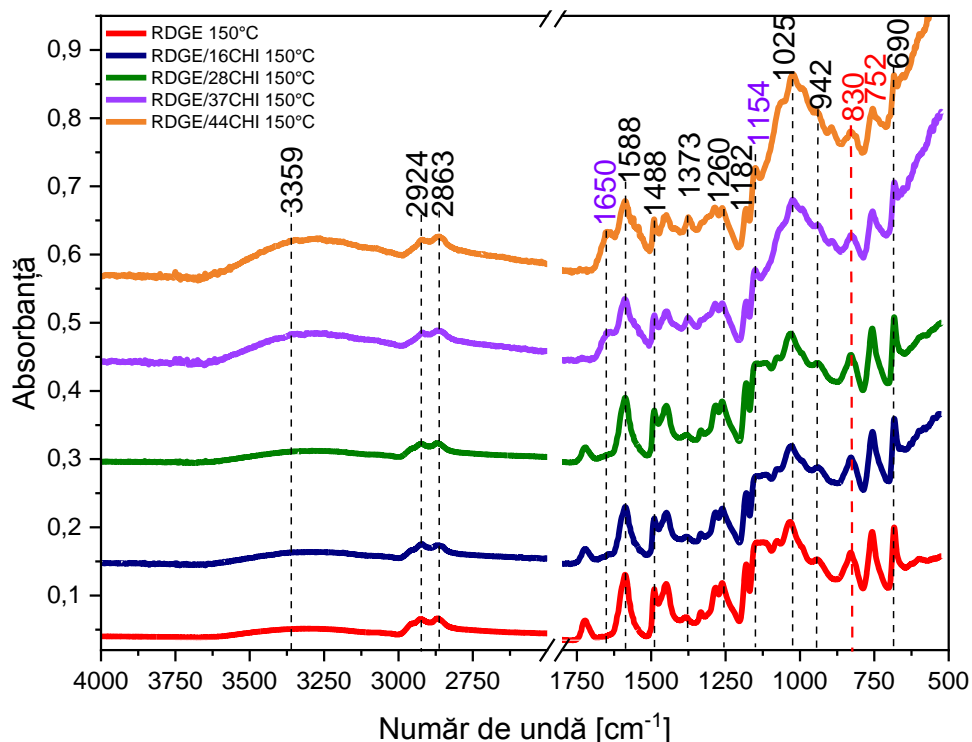


Figura. 3.4.b. Spectrele FT-IR ale probelor termorezistente [104].

Evaluând aceste 5 probe reticulate, se poate observa că, odată cu creșterea raportului de chitosan în compoziția formulării, apar modificări structurale în materialele finale. Intensitatea picurilor de la 942-830 cm^{-1} (vibrația de întindere C-O a inelului epoxidic) scade până la extincție, ceea ce arată consumul grupului epoxidic în timpul polimerizării. Acest lucru dovedește că se confirmă ipoteza conform căreia reacția de reticulare începe cu etapa de inițiere și propagare (**Figura 3.2a, b**) printr-un atac nucleofilic al aminei terțiare BDMA și al aminoalcoolului DMP-30 [104]. Picurile corespunzătoare grupărilor $-\text{NH}_2$ și $-\text{OH}$ sunt deplasate de la 3348 cm^{-1} din spectrele chitosanului, la 3359 cm^{-1} în probele de copolimer RDGE/CHI. De asemenea, se poate observa că absorbția acestor picuri a crescut odată cu conținutul de chitosan, ceea ce înseamnă că reacția dintre grupările amino și hidroxil din CHI și inelele oxiranice a avut loc cu producerea mai multor grupări $-\text{OH}$. (**Figura 3.2c, Figura 3.2d**). Pentru structura termorezistentă RDGE, două

picuri puternice la 1588 cm^{-1} și 1488 cm^{-1} sunt atribuite vibrației de întindere a legăturilor C=C și C-C din inelele aromatice. [104].

Mai mult, odată cu adăugarea de chitosan, picul de la 1588 cm^{-1} devine mai larg până la RDGE/44CHI, datorită prezenței în același timp a benzii amidice II (NH_2), care a fost deplasată de la 1560 cm^{-1} în spectrul inițial al chitosanului. Toate acestea dovedesc că a avut loc poliadiția aminelor din structura chitosanului la grupările epoxidice din RDGE, așa cum am presupus în **Figura 3.2c, 3.2d**. Se poate observa, de asemenea, apariția picului de 1650 cm^{-1} decalat de la picul de 1652 cm^{-1} pentru banda amidică I (C=O) [104].

3.3.3. Analiza termogravimetrică (TGA)

Pentru analiza termogravimetrică, probele, cu mase de 10-15 mg fiecare, au fost introduse în recipiente de alumina de $70\ \mu\text{L}$ și caracterizate sub un debit de 50 mL/min de aer. S-a utilizat o încălzire dinamică de la 25 la $1000\text{ }^\circ\text{C}$ la $10\text{ }^\circ\text{C/min}$.

Homopolimerul RDGE are o stabilitate termică mai mare, cu un mecanism de degradare în doar două etape și un $T_{5\%} \sim 342\text{ }^\circ\text{C}$ (**Tabelul 3.2**). Din **Figura 3.5** se poate evidenția faptul că materialele termorezistente RDGE/CHI au un comportament termic intermediar față de ambele componente: homopolimerul RDGE și polizaharida pură. Sistemele termorezistente RDGE/CHI se degradează după un mecanism în trei etape, ca și CHI. În prima etapă de degradare ($100\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$), se poate observa că degradarea se intensifică odată cu creșterea conținutului de chitosan: RDGE/44CHI > RDGE/37CHI > RDGE/28CHI > RDGE/16CHI. Materialele termorezistente RDGE/CHI înregistrează a doua și a treia etapă de degradare mai caracteristică pentru comportamentul termic al rețelei RDGE. Această tendință comună de degradare termică dovedește o foarte bună omogenitate a constituției sistemelor termorezistente, indiferent de raportul chitosanului din compoziția lor [104].

Valorile $T_{5\%}$ ale rășinilor sunt prezentate în **Tabelul 3.2**. În general, materialele prezintă o bună stabilitate termică, pierzând 5% în greutate din masa lor la temperaturi cuprinse între 270 și $200\text{ }^\circ\text{C}$, în funcție de conținutul de CHI. În schimb, în capitolul precedent [76], materialele termorezistente proiectate au prezentat o stabilitate termică mai mare, cu valori ale $T_{5\%}$ cuprinse în intervalul $300\text{-}285\text{ }^\circ\text{C}$, în funcție de conținutul de chitosan. Această stabilitate termică mai mare se explică prin buna stabilitate termică a nucleului triaromatic din TRIS, spre deosebire de cel monoaromatic utilizat în acest studiu. Jabeen și colab. [99] au preparat filme pe bază de bisfenol-F-diglicidil eter (BFDGE) și chitosan în soluții apoase în diferite procente de masă. Valorile $T_{5\%}$ ale filmelor au crescut în prezența BDFGE, fiind în intervalul $100\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.4. Proprietățile reologie ale materialelor termorezistente

Pentru această analiză s-a utilizat tehnica DMA. Astfel, au fost pregătite eșantioane dreptunghiulare, cu dimensiunile de $50 \times 8 \times 4\text{ mm}^3$ (lungime \times lățime \times grosime). Comportamentul termo-mecanic al materialelor termorezistente RDGE/CHI. Analiza DMA a fost efectuată, în intervalul de temperatură de la -150 la $200\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 3.6** și **Tabelul 3.3**).

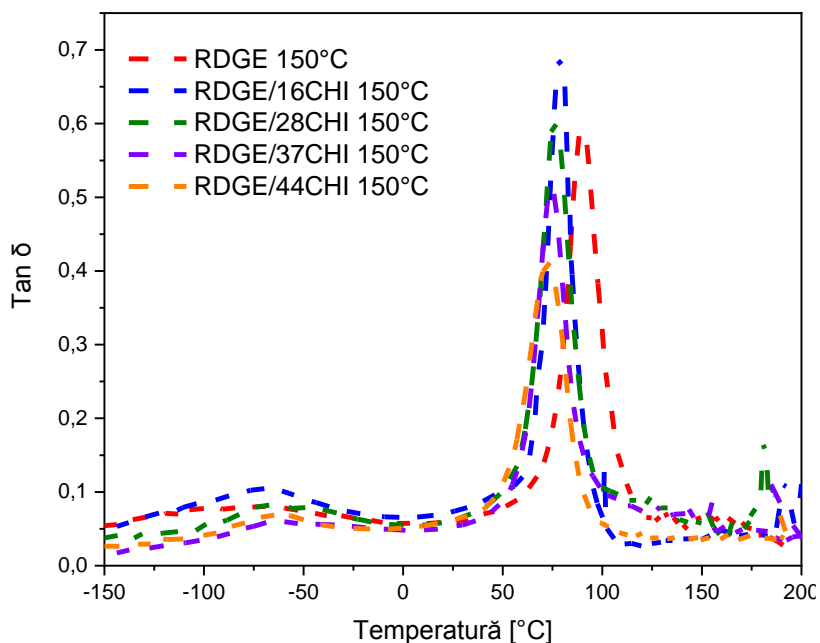


Figura 3.6.a. Evoluția factorului de pierdere ($\tan \delta$) și în funcție de temperatură pentru materialele RDGE și RDGE/CHI [104].

Tabel 3.3. Proprietățile termomecanice ale RDGE și RDGE/CHI: date DMA ($\tan \delta$), DSC (T_g) și TGA ($T_{5\%}$) [104].

Sisteme	$T_{g, DSC}$ (°C)	$\tan \delta$ (T_a) (°C)	$\tan \delta$	E' (MPa) zona sticloasă (at 25 °C)	E' (MPa) zona înalt elastică $T_g + 50$ °C	ν ($\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$T_{5\%}$ TGA (°C)
RDGE	86	90	0.60	3244	71	9.57	342
RDGE/16CHI	72	79	0.70	3735	116	15.65	270
RDGE/28CHI	65	74	0.62	4032	147	19.75	265
RDGE/37CHI	66	74	0.51	4189	200	26.90	242
RDGE/44CHI	62	73	0.41	3503	201	27.03	200

Examinând aceste rezultate, se poate observa, că în regiunea sticloasă, valorile E' ale sistemelor RDGE/CHI au crescut ușor în comparație cu rășina RDGE pură, ceea ce înseamnă că copolimerii proiectați sunt mai rigizi decât homopolimerul RDGE. Modulul de acumulare al rășinii RDGE în regiunea sticloasă este de aproximativ 3,3 G Pa, în timp ce sistemele RDGE/CHI au $E' \sim 3,5\text{-}4,2$ GPa. Se poate observa că rășina pură are o densitate de reticulare de $\sim 9,6$ mmol/cm^3 , în timp ce materialele termorezistente RDGE/CHI au valori ν de 1,66 până la 2,80 ori mai mari, $\nu \sim 15,65\text{-}27$ mmol/cm^3 , crescând odată cu conținutul de chitosan. Acest rezultat arată că polizaharidul participă la structura termorezistentă, așa cum se presupune în mecanismul combinat de reticulare propus (**Figura 3.2.c,d**) și confirmat de FTIR cu apariția grupărilor -OH în timpul reacțiilor de poliadiție și modificarea benzii amidice II (-NH₂) a chitosanului. [104]. În capitolul anterior, s-au raportat valori de tranziție sticloase de 230 °C pentru materialele TRIS/CHI proiectate [76]. În schimb, în acest capitol, rețelele generate par mult mai puțin rigide, cu valori $\tan \delta$ mai mici de la 79 la 73 °C.

3.3.5. Proprietățile de rezistență ale materialelor termorezistente

3.3.5.1. Teste de duritate Shore

Rezistența rășinilor la deformare permanentă a fost evaluată prin testarea Shore, utilizând standardele ISO 7619-1, ASTM D2240. Duritatea rășinilor a fost analizată cu ajutorul manometrului de tip D, valorile obținute fiind prezentate în **Tabelul 3.4**. Aceste rezultate relevă o bună rigiditate a sistemelor termorezistente, în categoria materialelor extradure. Valorile de duritate pentru materiale RDGE/CHI (84-85 SD) sunt ușor mai mari decât pentru homopolimerul RDGE (83 SD) [104]. Calculul densităților rășinilor a relevat valori similare pentru fiecare sistem.

Tabelul 3.4. Testul Shore și valorile densităților [104].

Sisteme	Shore D	ρ (g/cm ³)
RDGE	83	1.18
RDGE/16CHI	84	1.25
RDGE/28CHI	84	1.23
RDGE/37CHI	85	1.18
RDGE/44CHI	84	1.14

3.3.6. Microscopia de baleiaj (SEM)

Secțiunile de rupere ale eșantioanelor montate pe un suport SEM au fost acoperite cu platină. Micrografiile materialelor pe bază de chitosan confirmă buna compatibilitate dintre chitosan și matrice, chiar și la un conținut ridicat de chitosan (44 %). Toate acestea ne indică faptul că particulele de chitosan au reacționat în matrici. Putem observa unele goluri foarte mici sau crăpături de dimensiuni nano în materiale, datorită adaosului de aer din interiorul amestecului proaspăt, din timpul preparării formulărilor [104].

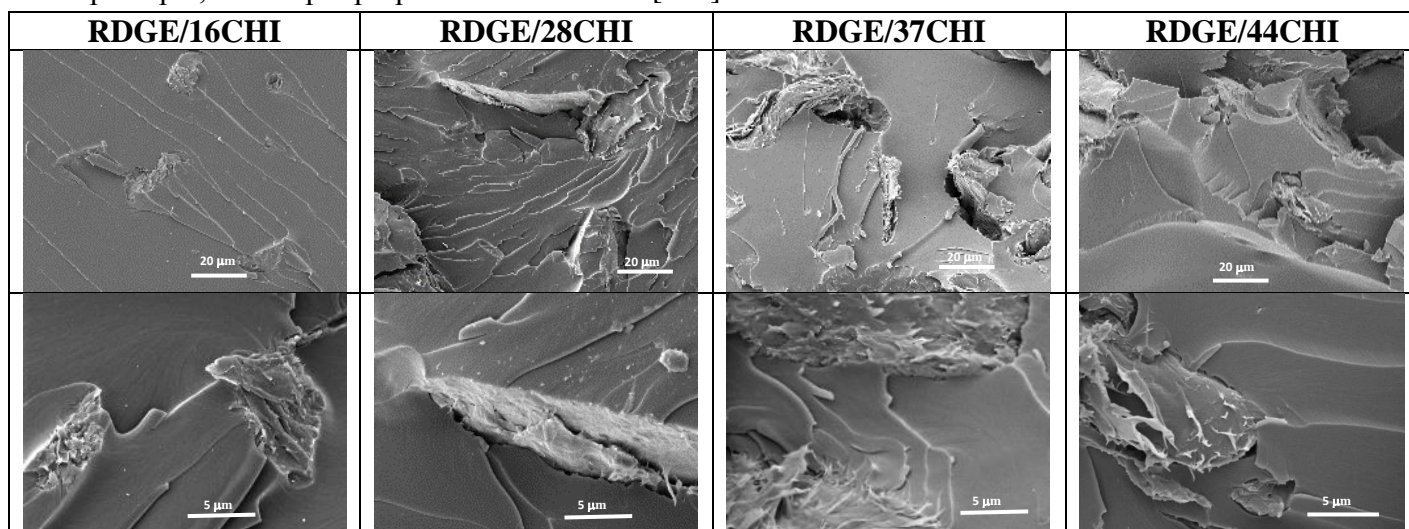


Figura 3.7. Micrografiile SEM ale secțiunilor morfologice ale materialelor pe bază de chitosan [104].

3.3.7. Stabilitatea în apă

Metoda ASTM D570 a fost utilizată pentru a evalua absorbția apei a materialelor dezvoltate. Eșantioane rectangulare ($13 \times 8 \times 4 \text{ mm}^3$) au fost imersate în apă distilată la temperatura camerei ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) timp de 30 de zile. La fiecare 24 de ore, probele au fost scoase din apă și șterse ușor cu hârtie absorbantă, apoi s-a măsurat masa umedă. Absorbția procentuală a probelor analizate a fost calculată prin aplicarea ecuației:

$$\text{WA \%} = \frac{w_u - w_i}{w_i} \cdot 100$$

unde w_i este masa condiționată, iar w_u este masa umedă a probelor.

Figura 3.8. descrie evoluția absorbției apei de către materialele dezvoltate pe baza de compuși din surse naturale. Conform studiilor raportate de Berger și colab. [118], o varietate de factori pot influența absorbția apei de către materiale, precum prezența porilor și a microfisurilor din unele rășini [104]. Un factor important care favorizează WA% este reprezentat de cantitatea de grupări hidroxil existente în unitățile structurale CHI sau rezultate în urma reacțiilor de poliadiție, absorbția apei crescând datorită legăturii de hidrogen cu apa. Absorbția apei de către sistemele RDGE după 30 de zile este de aproximativ 1,35 % în greutate, în timp ce, odată cu adăugarea de CHI, absorbția de apă crește, ajungând până la 5,84 % procent masic pentru RDGE/16CHI și până la 15,62 % procent masic pentru RDGE/44CHI. Aceste rezultate arată natura hidrofilă a chitosanului [104].

Jabeen și colab. [77] au raportat că amestecurile chitosan/bisfenol F diglicidil eter (CHI/DGEBF) au demonstrat o tendință de scădere a absorbției de apă pe măsură ce crește conținutul de epoxid, unde sistemul cu cea mai mică cantitate de compus epoxidic atinge până la 231% WA în 65 de minute. Aceste sisteme au fost preparate în soluții apoase acide.

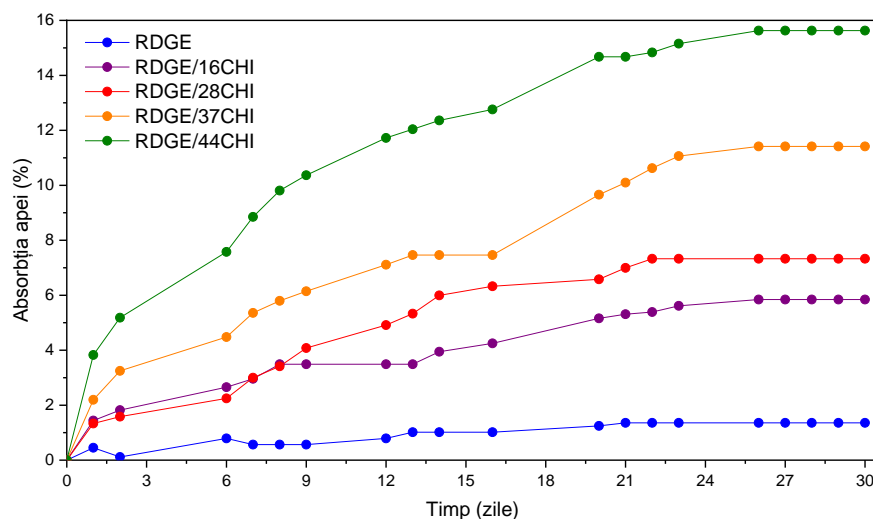


Figura. 3.8. Evoluția absorbției apei în funcție de timp [104].

3.4. Concluzii.

✓ În acest studiu, am dezvoltat materiale termorezistente, durabile și complet bio, prin combinarea CHI cu un diepoxid monoaromatic, resorcinol diglicidil eter provenit din surse naturale.

✓ A fost investigată influența chitosanului, adăugat în procente foarte mari, de până la 44%, asupra polimerizării termice pentru a obține rășini termorezistente.

✓ Analizele DSC au arătat că chitosanul a participat ca reticulant în mecanismul de reticulare RDGE, scăzând debutul reacției (efect catalitic), intervalul de temperatură de reacție, dar, de asemenea, crescând rata de polimerizare și entalpia. Valorile entalpiei de reacție au fost ridicate, cuprinse între 337 și 480 J/g pentru sistemele dezvoltate.

✓ Investigațiile FT-IR au confirmat modificările structurale și prezența benzii amidice II și a benzii amidice I din CHI, confirmând astfel conectivitatea CHI cu rețeaua RDGE, prin intermediul unui mecanism de polimerizare anionică și al unor reacții de poliadiție.

✓ În plus, materialele durabile obținute au prezentat o bună stabilitate termică, o duritate corespunzătoare materialelor extra-dure și valori ridicate ale tranzițiilor vitroase.

✓ Contribuția CHI la rețea a fost dovedită și de valorile ridicate ale densităților de reticulare ale rețelei (15,65-27 mmol/cm³), de valorile ridicate ale lui E' (3,5-4,2 GPa) și de creșterea procentului de absorbție a apei odată cu adăugarea de chitosan, datorită grupărilor hidroxilice libere rezultate din reacțiile de poliadiție ale grupărilor aminice cu grupările epoxidice, precum și a celor existente în unitățile structurale de chitosan.

✓ Mai mult, rășinile termorezistente au prezentat un imens potențial în a fi utilizate în diverse domenii deoarece, prin variația cantității de chitosan, se pot obține materiale ce pot fi adaptabile unor aplicații precum cel de acoperire epoxidică, biomedicale.

Capitolul 4. Biorășini pe bază de chitosan și ulei de in epoxidat

4.1. Introducere

În acest capitol, se prezintă o alternativă pentru elastomerii termorigizi: biorezine pe bază de chitosan, ulei de in epoxidat și acid citric sau acid oxalic, fără a utiliza un catalizator sau fibre pentru a întări proprietățile mecanice. Pentru a proiecta rețelele, s-a emis ipoteza că aminele primare și/sau funcțiile -OH din structura chitosanului pot fi capabile să scindeze inelele oxiranice prin reacții de adiție nucleofilă și să acționeze ca întăritori. În plus, prezența acizilor carboxilici crește reactivitatea și selectivitatea chitosanului [129]. Astfel, în acest capitol a fost comparat efectul unui acid di- și tri-carboxilic, cum ar fi acidul oxalic (OA) și acidul citric (CA). (**Figura 4.1.**)

4.2. Prepararea eșantioanelor

Formulările amestecurilor ELO/CHI/OA și ELO/CHI/CA au fost preparate în prezența etanolului ca solvent (~40 %). Amestecurile ELO/CHI/OA și ELO/CHI/CA au fost preparate folosind raportul molar epoxid : acid R=1 și CHI a fost adăugat în diferite procente de masă: 4 %, 8 %, 12 %, 16 %, 20 %, 24 %, 28 %, 32 %, 36 %, 40 %, 44 %, 48 %, 52 %, 56 %, 60 %, 64 %, 68 %, 72 %, 76 %, 80 %, 84 %, 88 %, 92 %, 96 %, 100 %.

3 % și 2 %. Prin urmare, acronimele utilizate pentru aceste 6 sisteme sunt prezentate în **Tabelul 4.1.**, etichetate pe baza rapoartelor și procentelor de masă.

Tabelul 4.1. Compoziția și etichetarea probelor.

Ratio	wt. %	Acronyms
R=1/1	4	ELO/4CHI//O(C)A
R=1/1	3	ELO/3CHI//O(C)A
R=1/1	2	ELO/2CHI//O(C)A
R=1/1	0	ELO//O(C)A

Pentru prepararea biorășinilor, cantitățile selectate de OA sau CA au fost mai întâi dizolvate în etanol la aproximativ 50 °C și apoi s-au adăugat cantitățile stabilite de CHI și ELO. Amestecurile au fost menținute sub agitare timp de aproximativ o oră, la temperatura camerei, iar etanolul a fost eliminat prin vid. Amestecurile au fost turnate în matrițe și plasate într-un cuptor timp de 1 oră la 80 °C și 2 ore la 150 °C pentru polimerizare, și 0,5 ore la 180 °C pentru postpolimerizare. Formulările proaspăt preparate au fost analizate in situ la FTIR și DSC pentru a urmări reacția de copolimerizare. Programul de polimerizare și postpolimerizare a fost determinat în prealabil prin analiza DSC.

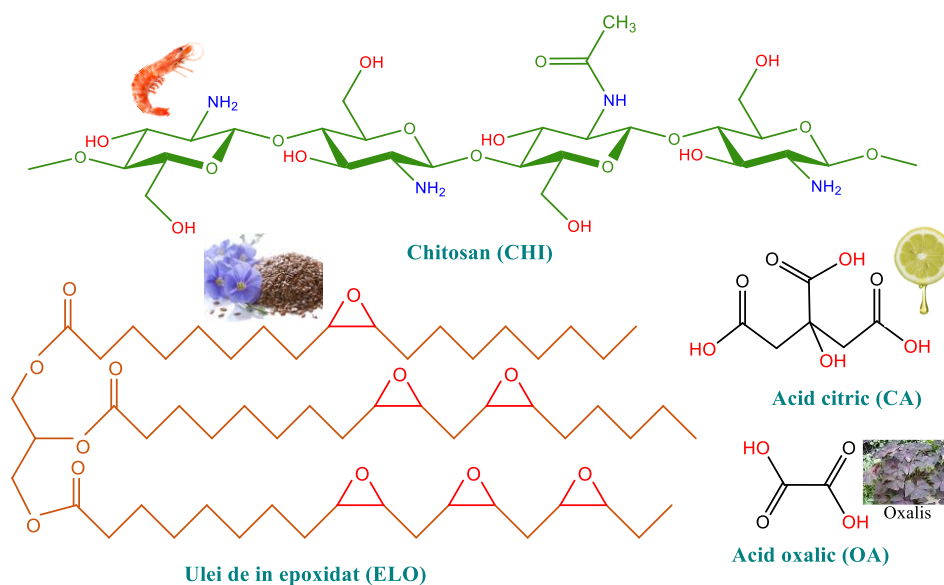


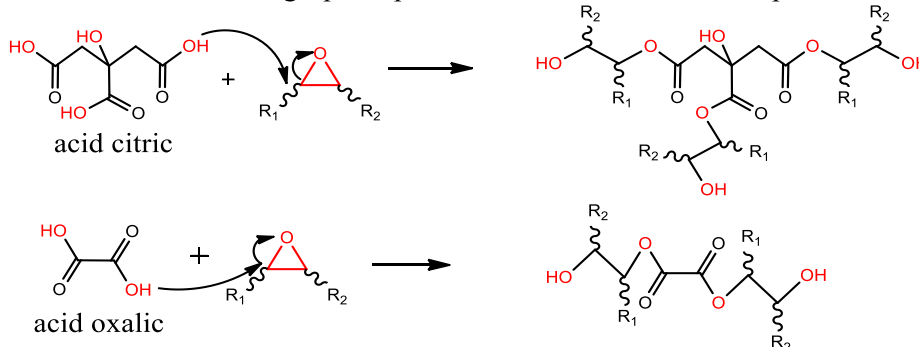
Figura. 4.1. Structurile chimice ale componentelor rășinilor.

4.3. Rezultate și discuții

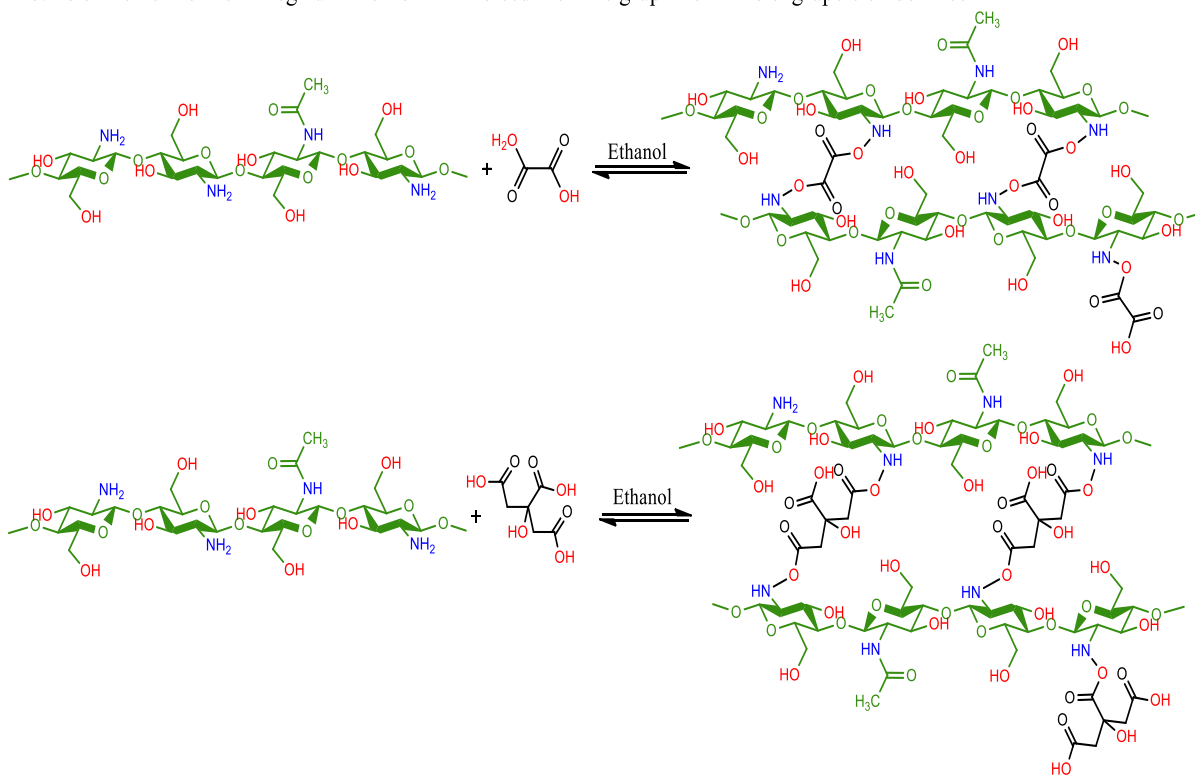
Reacțiile chimice dintre grupele funcționale prezente în formulările ELO/CHI/acizi dezvoltate, cum ar fi grupele epoxidice, carboxil, hidroxil și amină, sunt destul de complexe, implicând mai multe reacții potențiale de adiție, esterificare, eterificare (**Figura 4.2.**). O primă ipoteză se referă la faptul că grupările epoxidice reacționează cu acidul oxalic/citric printr-o adiție nucleofilă pentru a forma esteri. (**Figura 4.2.a.**) De asemenea, grupările amino din structura chitosanului pot interacționa cu grupările carboxilice pentru a forma lanțuri intermoleculare sau intramoleculare [142][143]. (**Figura 4.2.b.**) Mai mult, reacția de poliadiție a aminelor primare ale chitosanului cu

grupările epoxidice prezente în ELO conduc la formarea de amine secundare care reacționează în continuare cu grupările epoxidice prezente în mediu [140]. (**Figura 4.2.c.** și **Figura 4.2.d.**) În timpul acestei aditii, se formează grupări hidroxil și, împreună cu grupările -OH deja existente în structura chitosanului, pot da eterificarea cu epoxizii. (**Figura 4.2.e.**) Astfel, reacțiile de eterificare sunt concurente cu aditile principale amină - epoxi, atunci când există un exces de grupe epoxi, sau când reactivitatea aminei este scăzută și poate depinde de temperatura și bazicitatea aminei. Grupările hidroxil au, de asemenea, un efect autocatalizator, crescând rata aditilor amină principală – epoxid [125].

a. Esterificarea dintre grupele epoxidice și acidul citric/oxalic, prin aditie nucleofilica



b. Esterificarea formeaza legaturi inter- si intramoleculare între gruparile amino și grupele carboxilice



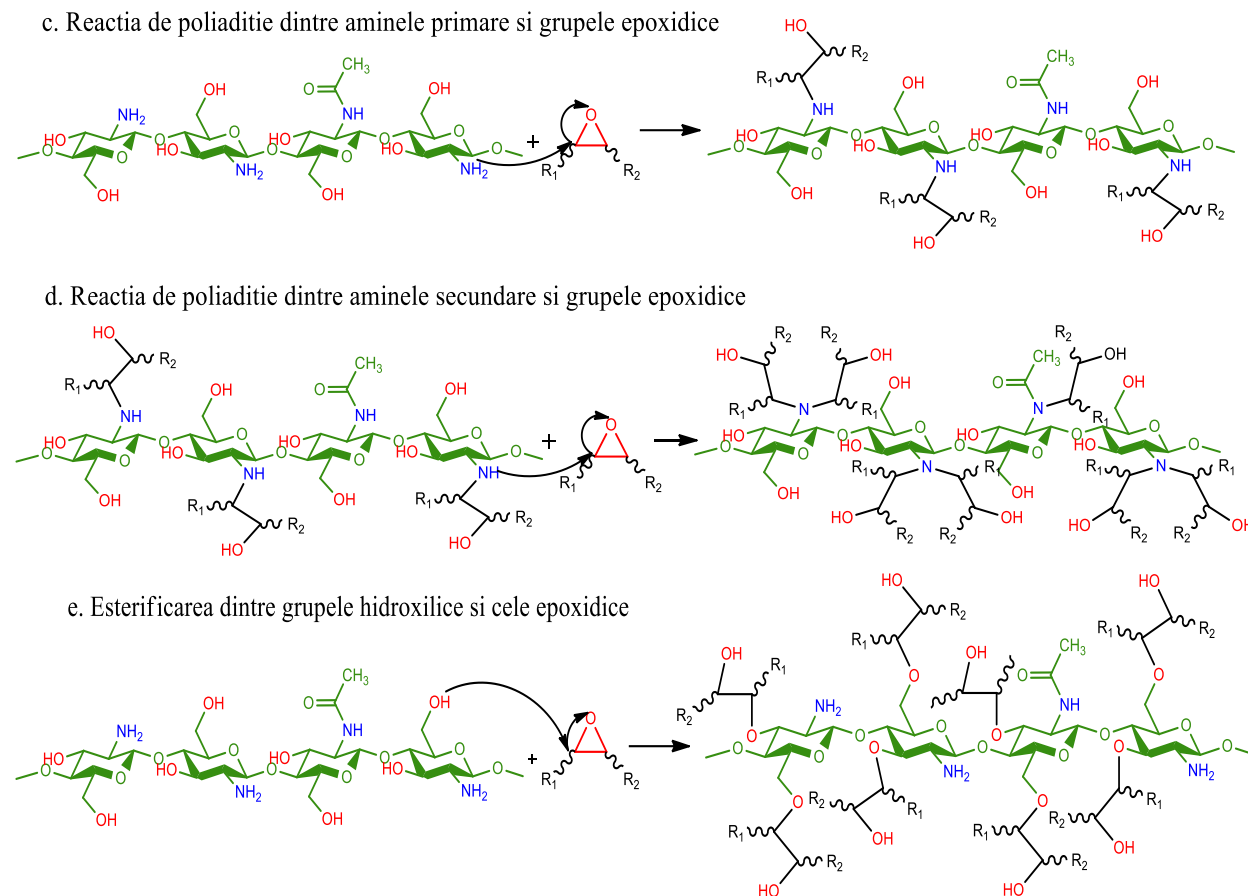


Figura 4.2. Reacții potențiale care pot apărea în formulările ELO/CHI/acizi

4.3.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Spectrele FT-IR ale compușilor inițiali și ale rășinilor complet polimerizate au fost înregistrate la temperatura camerei. Formulările de reticulare au fost încălzite *in situ* de la 30 °C la 180 °C la o viteză de încălzire de 10 °C/min. Spectrele de absorbție au fost colectate în intervalul 600 - 4000 cm⁻¹ cu o rezoluție de 4 cm⁻¹ și 64 de scanări. Conversia grupărilor funcționale epoxidice și carboxilice la momentul (t) este notată ca (%) și definită prin ecuația 4.1.:

$$\% \text{ conversie grupe funcționale} = \frac{\left(\frac{A_{\text{grupări funcționale}}}{A_{\text{ref}}}\right)_0 - \left(\frac{A_{\text{grupări funcționale}}}{A_{\text{ref}}}\right)_t}{\left(\frac{A_{\text{grupări funcționale}}}{A_{\text{ref}}}\right)_0} \times 100$$

unde (A_0) este picurile de absorbție corespunzătoare absorbantei la momentul inițial și (A_t) la momente diferite, A_{ref} este banda de referință care a fost luată în considerare în acest studiu la 1508 cm⁻¹ corespunzătoare forfecării CH₂ și curburii asimetrice a CH₃; $A_{\text{grupări funcționale}}$ au fost luate pentru gruparea epoxidică la 826 cm⁻¹ și pentru gruparea carboxilică (-OH din acid) la 876 cm⁻¹.

În **Figura 4.4.** sunt prezentate spectrele FT-IR ale celor patru amestecuri proaspete de ELO/CHI și OA încălzite de la 30 °C la 180 °C. Evaluând reacțiile sistemelor și comparând reactivitatea acestora prin analiza FTIR *in situ*, se observă deplasarea picului de la 3361 cm⁻¹ (de

la chitosan) la 3565 cm^{-1} pentru N-H și, de asemenea, banda de absorbție a acestui vârf scade în intensitate, ceea ce arată că grupările amino reacționează cu grupările epoxidice și carboxilice. Fiecare sistem are două picuri în regiunea $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ pentru întinderea asimetrică a CH_2 , CH_3 și întinderea simetrică a CH_2 , CH_3 . Picurile de 821 cm^{-1} și 845 cm^{-1} pentru inelele oxiranice și 878 cm^{-1} pentru grupările hidroxil ale OA dispar complet, ceea ce înseamnă că grupele epoxidice au reacționat cu aminele și grupele hidroxilice prin reacții de poliadiție, esterificare și eterificare, așa cum am presupus în **Figura 4.2**. Toate amestecurile proaspete care conțin OA, prezintă aceleași modificări, așa cum este ilustrat în **Figura 4.4**.

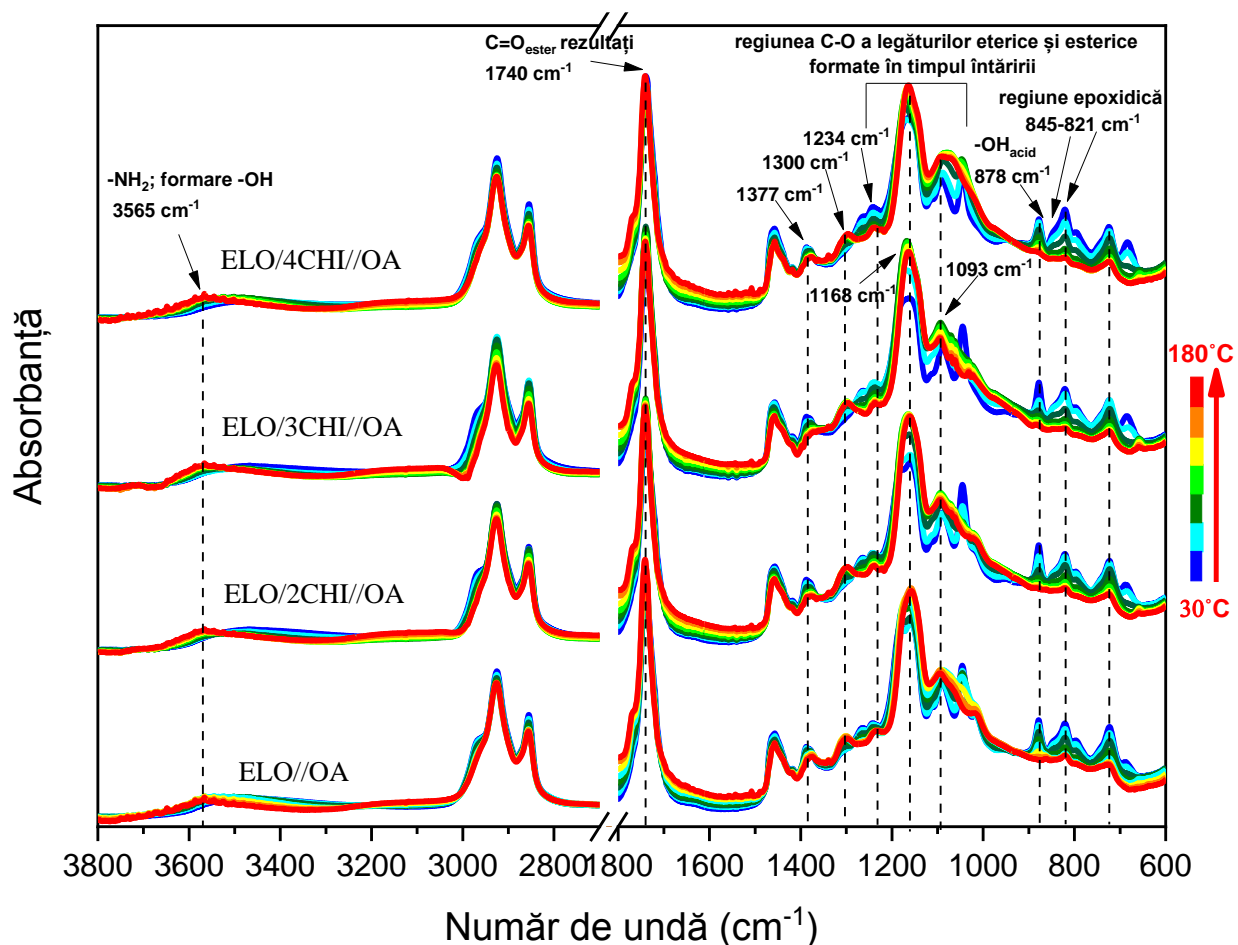


Figure 4.4. Evoluția spectrelor FT-IR din timpul încălzirii de la 30 la $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comparație între cele 4 formulări cu OA: ELO//OA; ELO/2CHI//OA; ELO/3CHI//OA și ELO/4CHI//OA.

Figura 4.5. prezintă evoluția spectrelor FT-IR ale amestecurilor ELO/CHI cu CA în timpul încălzirii dinamice de la $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ la $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. În comparație cu sistemele OA, picul de la 1062 cm^{-1} este mult mai ridicat, prezentând un umăr la 1093 cm^{-1} , ceea ce evidențiază apariția mai multor esteri și eteri ca urmare a reacțiilor de esterificare între grupele carboxilice și amine și/sau grupe epoxidice, așa cum se arată în **Figura 4.2.a.** și **Figura 4.3.b.**, acidul citric având 3 grupe carboxilice, spre deosebire de acidul oxalic cu 2 grupe carboxilice în structura sa.

Spectrele FTIR pentru sistemele dezvoltate reticulate în cuptor la 180 °C (**Figura 4.6.**) sunt mai mult sau mai puțin similare, una dintre diferențe fiind legată de apariția picului de la 1238 cm⁻¹ atribuit întinderii scheletului C-C3 al triesterilor acidului citric, generat în timpul încălzirii, unde au reacționat cele 3 grupe carboxil. În plus, picul de la 1168 cm⁻¹ prezintă o intensitate mai mare a absorbției în cazul sistemelor OA, indicând o reactivitate mai rapidă. Acest lucru se poate datora faptului că acidul oxalic (OA) este un "acid slab" relativ puternic, cu constante de aciditate mai mici (pKa₁=1,27 și pKa₂=4,28) decât acidul citric (CA) cu trei grupe funcționale de acid carboxilic, rezultând trei valori pKa la 3,1, 4,7 și 6,4 [140].

Pentru a urmări evoluția reacției de deschidere a inelului, se poate evalua banda de la aproximativ 821-845 cm⁻¹ pentru grupele epoxidice și picul de la 1508 cm⁻¹ ca bandă de referință, care corespunde forfecării lui CH₂, întinderii asimetrice a lui CH₃.

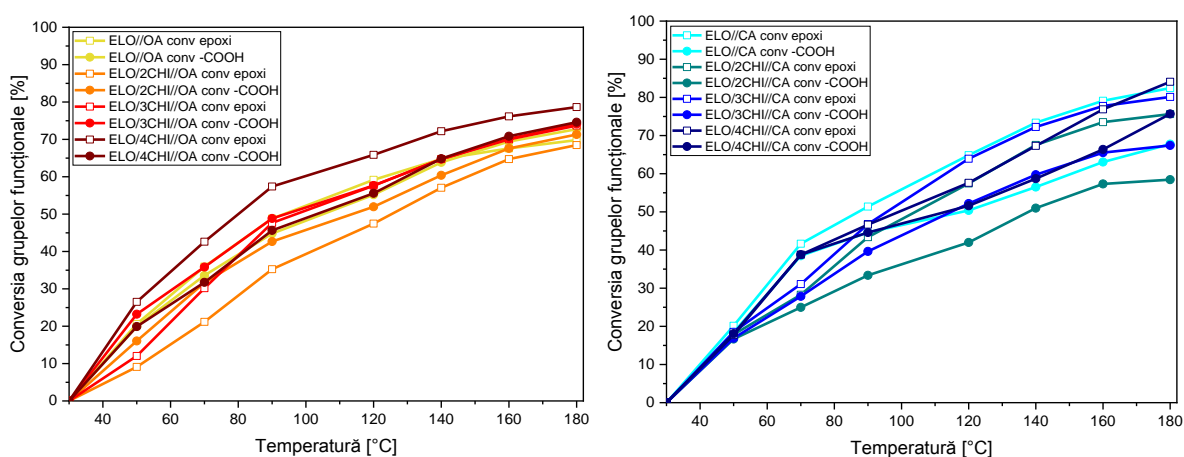


Figura 4.7.a. Conversia grupărilor funcționale (%) în funcție de temperatură pentru sistemele ELO/CHI/OA și ELO/CHI/CA

Rezultatele arată o creștere a conversiei grupărilor funcționale odată cu creșterea temperaturii. Se poate observa că intensitatea picului de la 821 cm⁻¹ pentru grupele epoxidice scade concomitent cu scăderea picului pentru gruparea carboxil (-OH în acid) la 878 cm⁻¹. S-a constatat că pentru sistemele ELO/CHI/OA, reacțiile au avut loc în proporții mult mai apropiate, aproximativ 62-79 %, (**Figura 4.7.a,b**), având în vedere reactivitatea ridicată a OA. În schimb, gradele de conversie în funcție de temperatură au fost mai diferite pentru sistemele ELO/CHI/CA, între 60 și 85 %, observându-se conversii mai mici ale grupărilor acid în comparație cu cele ale grupărilor epoxidice. Acest lucru se poate explica prin reactivitățile concurente ale grupărilor amino și, respectiv, hidroxil din structura chitosanului, care au intrat în diferitele tipuri de reacții propuse mai sus în **Figura 4.2**. Așa cum s-a presupus, toate reacțiile propuse au loc.

Totodată, se poate observa că conversiile sistemelor cu acid citric încălzite până la 180 °C ating valori mai mari decât cele cu acid oxalic, un factor important fiind și faptul că acidul citric are 3 grupe carboxil, în timp ce acidul oxalic are doar 2 grupe carboxil.

4.3.2. Calorimetrie cu scanare diferențială (DSC)

În **Figura 4.8.** și **Figura 4.9.** sunt prezentate termogramele DSC ale amestecurilor epoxidice. Atât curbele de entalpie termică ale rășinilor pure pe bază de ELO//acid, cât și cele cu diferite procente masice de chitosan sunt caracterizate de un fenomen exotermic distinctiv cu un singur vârf de temperatură.

Se poate observa că, în cazul sistemelor ELO/CHI//OA, reacțiile încep la 32-56 °C și sunt foarte rapide, spre deosebire de sistemele ELO/CHI//CA, care încep la 94-100 °C și se termină la aproape 178-192 °C. Rezultatele obținute arată că vârful reacției este deplasat treptat spre temperaturi mai scăzute odată cu adăugarea chitosanului. Sistemele OA au prezentat temperaturi maxime mai scăzute ($T_{pic} = 82-87$ °C) decât sistemele cu CA, unde T_{pic} -urile au fost între 127-131 °C. De asemenea, diferența entalpiei sistemelor cu acidul citric, care sunt mai mari decât sistemele cu acid oxalic, se regăsește în conversiile acestora. Valorile entalpiei obținute atât pentru probele de acid oxalic, cât și pentru cele de acid citric cresc semnificativ odată cu adăugarea procentului masic de CHI. De asemenea, se poate observa că sistemele pe bază de CA (125 J/g) au entalpie mai mare decât sistemele OA (50 J/g).

În concluzie, adăugarea de chitosan îmbunătățește reactivitatea chimică a sistemelor prin participarea activă și legarea chimică în rețeaua polimerică a biorășinilor proiectate.

Tabloul.4.3. Datele DSC pentru biorășini dezvoltate.

OA-Sisteme	ΔH [J/g]	T_{pic} [°C]	$T_{inceput} - T_{sfarsit}$ [°C]
ELO/4CHI//OA	107	82	34-130
ELO/3CHI//OA	84	84	32-138
ELO/2CHI//OA	83	85	37-130
ELO//OA	50	87	56-130
CA-Sisteme	ΔH [J/g]	T_{pic} [°C]	$T_{inceput} - T_{sfarsit}$ [°C]
ELO/4CHI//CA	173	127	94-192
ELO/3CHI//CA	152	129	100-182
ELO/2CHI//CA	138	128	100-179
ELO//CA	125	131	98-178

4.3.3. Analiza termogravimetrică (TGA)

Stabilitatea termică și comportamentul de degradare termică a probelor obținute au fost investigate în atmosferă de aer prin analiză termogravimetrică. Curbele TGA, precum și derivatele DTG în funcție de temperatură sunt reprezentate în **Figura 4.10.**

Comportamentul termic atât al rășinilor brute, cât și al sistemelor încărcate cu diferite procente de chitosan prezintă un proces în două etape. În cazul chitosanului pur (**Figura 4.11.**), degradarea termică este împărțită în trei etape distincte. În schimb, comportamentul de degradare termică a sistemelor termorezistente dezvoltate cu sau fără chitosan este împărțit în două etape. Prima etapă este caracterizată de un vârf complex între 200-500 °C cu o pierdere maximă de masă în jurul valorii de 380-400 °C, unde are loc pierderea de masă este de aproximativ 89-93 % și se poate datora descompunerii termice. În cea de-a doua etapă are loc degradarea termo-oxidantă, în care se formează peroxizi foarte reactivi, după care procesul de descompunere termică este

finalizat, rezultând carbonul rezidual. Cea de-a doua etapă este cuprinsă între 500 °C și 700 °C, unde se pierde aproximativ 6 % din masă.

În ceea ce privește stabilitatea termică a rășinilor pure, se poate observa că valoarea obținută pentru ELO//OA ($T_{5\%} = 297$ °C) este mai mare în comparație cu cea a ELO//CA ($T_{5\%} = 283$ °C). Având în vedere influența chitosanului asupra stabilității termice a sistemelor, se poate observa un comportament ușor diferit în funcție de natura acidului utilizat în compoziția materialelor.

Tabelul 4.4. Parametrii TGA pentru biorășinile pe bază de ELO cu adaos de chitosan.

OA-Sisteme	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{30\%}$ [°C]	T_{dmax} [°C]
ELO/4CHI//OA	275	368	391
ELO/3CHI//OA	282	369	397
ELO/2CHI//OA	286	371	391
ELO//OA	297	380	399
CA-Sisteme	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{30\%}$ [°C]	T_{dmax} [°C]
ELO/4CHI//CA	276	367	391
ELO/3CHI//CA	282	375	392
ELO/2CHI//CA	283	375	392
ELO//CA	283	375	392

4.3.4. Proprietățile reologice ale biorășinilor

Influența adaosului de chitosan asupra comportamentului viscoelastic al sistemelor a fost studiată prin DMA. **Tabelul 4.5.** prezintă parametrii termomecanici relevanți, precum modulul de acumulare (E'), factorul de amortizare ($\tan \delta$), densitatea de reticulare (ν) și masa dintre reticulații (M_c). Reprezentarea grafică a modulului de acumulare (E') în funcție de temperatură a sistemelor dezvoltate este afișată în **Figura 4.12a**, în timp ce curbele factorului de amortizare ($\tan \delta$) ale sistemelor ELO/CHI//OA și ELO/CHI//CA sunt prezentate în **Figura 4.12b**.

În primul rând, se poate observa că sistemul reticulat cu CA este mai rigid decât cel cu OA, având un modul de acumulare în regiunea sticloasă de $\sim 1,4$ GPa față de 0,85 GPa. Pentru sistemul pe bază de CA, E' în regiunea sticloasă scade ușor odată cu adăugarea de chitosan, ajungând la aproximativ 1,2 GPa pentru sistemul ELO/4CHI//CA.

Având în vedere natura agentului de reticulare, sistemul CA a prezentat valori mai mari ale $\tan \delta$ ($\tan \delta = 36$ °C) în comparație cu materialele ELO//OA ($\tan \delta = 0,7$ °C). În ambele cazuri, adaosul de chitosan reticulează structura materialelor și crește valorile tranziției vitroase ale sistemelor; pentru materialele pe bază de CA, valorile $\tan \delta$ sunt cuprinse între 36 °C (sistem brut) și 45 °C pentru materialul cu 4 CHI, în timp ce în cazul sistemelor pe bază de OA, valorile factorului de amortizare sunt cuprinse între 0,7 °C (rășină pură) și 8,5 °C pentru sistemul ELO/4CHI//OA. În ceea ce privește intensitatea picului, în cazul sistemelor CA, înălțimea $\tan \delta$ scade odată cu creșterea cantității de chitosan, confirmând creșterea rigidității materialelor. Proprietățile termodinamice ale materialelor, precum și efectul benefic al chitosanului asupra acestora, au fost stabilite și confirmate prin valorile obținute pentru densitatea de reticulare și masa dintre reticulații (sisteme pe bază de CA: $M_c = 1294$ - 2622 g/mol; sisteme pe bază de OA: $M_c = 7503$ - 8085 g/mol).

Tabelul 4.5. Proprietățile termomecanice pentru ale probelor ELO/CHI+OA și ELO/CHI+CA.

Probe	Density [g/cm ³]	Duritate Shore	E' regiunea sticloasă (-50 °C) [MPa]	E' regiunea înalt elastică (100 °C) [MPa]	Tan δ (interval pic) [°C]	Tan δ – intensitatea picului	v [mmol/cm ³]	M _c [g/mol]
ELO-CA	1.05	91 SA	1351	4	36 (-15 – 85)	0.76	0.40	2622
ELO-2CHI-CA	1.06	92 SA	1325	3.8	38 (-10 – 87)	0.68	0.42	2521
ELO-3CHI-CA	1.07	95 SA	1217	5.4	42 (-10 – 88)	0.60	0.57	1870
ELO-4CHI-CA	1.08	98 SA	1186	7.6	45 (-5 – 90)	0.57	0.84	1294
ELO-OA	1.04	60 SA	852	1.2	0.7 (-45 – 55)	0.97	0.13	8085
ELO-2CHI-OA	1.11	63 SA	1210	1.3	2 (-40 – 50)	1.04	0.14	7792
ELO-3CHI-OA	1.17	65 SA	1240	1.35	4.6 (-35 – 45)	1.07	0.15	7563
ELO-4CHI-OA	1.18	67 SA	1260	1.4	8.5 (-30 – 45)	1.09	0.16	7503

4.3.5. Proprietățile de rezistență ale biorășinilor

4.3.5.1. Teste de duritate Shore

Dispozitivul Shore A a fost utilizat pentru biorășinile ELO/CHI//OA, dar și pentru biorășinile ELO/CHI//CA. Forța de încărcare a probelor a fost de 12,5 N ± 0,5 N, utilizând standardele ISO 7619-1, ASTM D2240.

Rigiditatea sistemelor a fost evaluată, de asemenea, prin testarea durității Shore, iar valorile obținute (**Tabelul 4.5.**) au arătat un comportament similar ca și rezultatele DMA. Rezultatele obținute pentru sistemele cu acid oxalic relevă o duritate medie a materialelor (categoria "medium hard"), obținând o valoare de aproximativ 60 SA, în timp ce sistemul cu acid citric este mai dur, fiind inclus în categoria "hard materials" cu o duritate de 91 SA. Se poate observa cum ambele sisteme au prezentat o rezistență mai mare la penetrare odată cu adăugarea chitosanului, atingând până la 67 SA în cazul ELO/4CHI//OA și până la 98 SA în cazul ELO/4CHI//CA. Prin urmare, încărcarea rășinilor epoxidice cu chitosan îmbunătățește proprietățile mecanice ale materialelor, asigurând simultan plasticitatea acestora, ceea ce reduce natura fragilă caracteristică sistemelor epoxidice.

4.3.5.2. Teste de rezistență la rupere

Cinci probe de tip V au fost evaluate pentru fiecare sistem la o viteză de 5 mm/min, utilizând standardele ISO 527-2, ASTM D412. Pentru datele astfel obținute s-a calculat o medie. Proprietățile mecanice ale materialelor dezvoltate au fost investigate prin rezistența la tracțiune, reprezentarea grafică a tensiunii la tracțiune în funcție de alungire la rupere fiind prezentată în **Figura 4.13**. Parametrii precum modulul Young, rezistența la tracțiune și tensiunea sau energia la rupere au fost determinați și prezentați în **Tabelul 4.6**.

După cum se poate observa, sistemul reticulat cu CA prezintă o alungire la rupere mai mare ($\epsilon \sim 55\%$) în comparație cu formularea pe bază de OA ($\epsilon \sim 19\%$), fiind de aproximativ 3 ori mai

mare. În cazul sistemelor cu CA, adaosul de chitosan duce la o reducere treptată a alungirii a materialelor, ajungând la aproximativ 17 % pentru sistemul cu 4CHI; pentru formulările cu OA, adaosul de chitosan a dus la o ușoară creștere a alungirii la rupere de la 19 % pentru materia primă până la ~29 % pentru ELO/4CHI/OA.

Tabelul 4.6. Parametrii mecanici ai materialelor pe bază de chitosan

Sisteme	Young Modulus [MPa]	Rezistența la tracțiune [MPa]	Alungirea la ruperea [%]	Moduli specifici - E / ρ - [$10^6 \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$]	Rezistență specifică - σ / ρ - [$\text{kN} \cdot \text{m}/\text{kg}$]	Lungime specifică - $\sigma / \rho \cdot g$ - [km]	B [%·Pa/10 ¹⁰]	Energia la rupere [J]
ELO-CA	93.3 ± 28.81	7.4 ± 0.02	54.9 ± 0.5	0.09	7.05	0.72	0.11	0.96
ELO-2CHI-CA	137.10 ± 35.36	7.8 ± 0.06	41.6 ± 0.7	0.13	7.4	0.76	0.14	1.09
ELO-3CHI-CA	285.04 ± 28.22	10.1 ± 0.7	22.4 ± 0.3	0.27	9.4	0.96	0.20	0.87
ELO-4CHI-CA	404.35 ± 15.84	12.5 ± 0.04	16.4 ± 0.4	0.38	11.6	1.18	0.19	0.61
ELO-OA	2.39 ± 0.13	0.38 ± 0.03	18.6 ± 0.05	0.002	0.37	0.037	44.42	0.02
ELO-2CHI-OA	2.43 ± 0.06	0.4 ± 0.02	20 ± 0.03	0.002	0.36	0.037	35.96	0.02
ELO-3CHI-OA	2.51 ± 0.07	0.48 ± 0.03	27.7 ± 0.04	0.002	0.41	0.042	21.37	0.02
ELO-4CHI-OA	2.75 ± 0.12	0.53 ± 0.04	28.8 ± 0.06	0.002	0.45	0.046	19.06	0.03

De asemenea, sistemele pe bază de CA au prezentat valori mai mari pentru rezistența la tracțiune și modulul lui Young decât sistemele cu OA. Aceste rezultate se corelează foarte bine cu datele rezultate din DMA, unde sistemele pe bază de CA au avut, de asemenea, densități de reticulare mult mai mari. Pe baza datelor obținute, rezistența la tracțiune a materialelor ELO//CA este de aproximativ 20 de ori mai mare decât cea a formulării ELO//OA. În ceea ce privește modulul lui Young, valorile obținute în funcție de natura întăritorului sunt total diferite; sistemul reticulat cu CA are un modul de aproximativ 94 MPa, în timp ce modulul lui Young al materialului dezvoltat cu OA scade de aproximativ 40 de ori (2,39 MPa). Adăugarea chitosanului îmbunătățește proprietățile mecanice ale ambelor formulări, dar creșterea modulului Young al sistemelor cu CA crește substanțial (de la 93 MPa pentru rășina brută la 404 MPa pentru ELO/4CHI//CA), comparativ cu cel cu OA, unde creșterea este mai mică (de la 2,39 la 2,75 MPa).

În studiile din literatura de specialitate am constatat că Jabeen și colab. [77] au obținut materiale termorezistente pe bază de chitosan. Pentru filmul de chitosan pur, rezistența la tracțiune prezentată a fost de aproximativ 61 MPa, iar procentul de alungire la rupere de 16 %. Atunci când au adăugat bisfenol F de eter diglicidilic, au observat o creștere a procentului de alungire la rupere la 31 % și s-a observat o scădere a rezistenței la tracțiune la 45 MPa.

Concluzii

- ✓ În acest studiu, au fost dezvoltate două rețele polimerice diferite pornind de la un ulei vegetal epoxidat, cum ar fi ELO, care a fost reticulat cu doi acizi diferiți: acidul oxalic și acidul citric.
- ✓ De asemenea, a fost explorată influența adaosului în structura polimerică a unui biopolimer natural, cum ar fi chitosanul, asupra proprietăților fizico-chimice, termomecanice și mecanice ale materialelor finale.

✓ A fost monitorizată reactivitatea sistemelor, în funcție de natura celor doi acizi: acid oxalic, acid dicarboxilic cu (pKa): 1,27; 4,27 și acidul citric, acid tricarboxilic cu $pK_{a1} = 3,13$, $pK_{a2} = 4,76$, $pK_{a3} = 6,39$.

✓ În urma analizei prin DSC, a influenței adaosului de chitosan asupra comportamentului cinetic al sistemelor polimerice, s-a observat că, cu cât procentul de chitosan este mai mare, cu atât reactivitatea sistemelor este mai mare (ΔH de la 87 la 82 J/g pentru sistemele pe bază de OA; ΔH de la 125 la 173 J.g⁻¹ pentru sistemele pe bază de CA), iar T_{pic} este deplasat la temperaturi mai scăzute.

✓ S-a studiat, de asemenea, stabilitatea termică a sistemelor, obținându-se o rezistență termică ridicată a acestora ($T_{5\%} = 280-300$ °C), adaosul de chitosan neaducând modificări substanțiale la aceasta.

✓ Proprietățile termomecanice ale biomaterialelor proiectate au fost studiate prin tehnica DMA și s-a constatat că, la nivel general, adaosul de chitosan crește proprietățile materialelor. Modulul de acumulare în cazul sistemelor pe bază de CA scade ușor în regiunea sticloasă (1,4 GPa → 1,2 GPa), dar în regiunea înalt elastică valoarea E' se dublează (4 MPa → 8 MPa). În ceea ce privește sistemele cu OA, modulul de acumulare crește atât în regiunea sticloasă (0,8 GPa → 1,3 GPa), cât și în cea înalt elastică (1,2 MPa → 1,4 MPa) odată cu cantitatea de biopolimer. Efectul benefic adus de adaosul de chitosan asupra proprietăților mecanice ale materialelor a fost confirmat și de testele de rezistență la tracțiune. O îmbunătățire considerabilă poate fi observată în cazul sistemelor cu CA, unde tensiunea de tracțiune pornește de la 7,4 MPa pentru rășina pură și ajunge până la 12,5 MPa pentru sistemul încărcat cu 4 % chitosan, în timp ce creșterea modulului Young este de la 94 MPa până la 404 MPa.

✓ În concluzie, prin încrucișarea materiilor prime naturale și regenerabile, cum ar fi uleiurile vegetale, cu deșeurile industriale, cum ar fi chitosanul provenit din industria fructelor de mare, au fost concepute materiale polimerice epoxidice 100% naturale. Prin variația naturii întăritorului, precum și a cantității de biopolimer, proprietățile sistemelor pot fi modulate și adaptate la o gamă largă de domenii de aplicare, începând de la fabricarea de piese compozite industriale și aerospațiale de înaltă performanță până la dispozitive medicale.

Capitolul 5. Materiale hibride pe bază de ciclodextrine și minerale de argilă Hectorit pentru îndepărtarea poluanților

5.1. Introducere

În acest studiu, este prezentată sinteza nanomaterialelor organice/anorganice bazate pe modificarea chimică a Ht, ce are loc prin grefarea unităților modificate de β -ciclodextrină (CD) pentru a realiza sisteme cu o capacitate de adsorbție suplimentară și sinergică cu scopul de a îndepărta atât ionii de metale grele, cât și antibioticele [169]. S-au investigat, astfel, două abordări diferite de sinteză, iar nanomaterialele obținute au fost caracterizate amănunțit din punct de vedere structural prin spectroscopie în infraroșu FT-IR și RMN în stare solidă ¹³C, măsurători ale potențialului zeta, ζ , și împrăștiere dinamică a luminii, iar încărcarea a fost analizată prin analiză termogravimetrică. De asemenea, performanțele de adsorbție ale nanomaterialelor obținute au fost

analizate atât față de albastru de metilen (MB), ciprofloxacina (CIP) și tigeciclină (TG) selectate ca modele de poluanți organici emergenți, cât și față de ionii de plumb (II), aleși ca model pentru ionii de metale grele.

5.2. Metode de sinteză

Sinteza nanomaterialului Ht-CDs prin iradiere cu MW

Ht modificat cu alil și β -CDs-SH au fost sintetizate așa cum s-a raportat în rapoartele anterioare [170]. Ht modificat cu alil (250 mg) și heptakis-6-thiol- β -ciclodextrină (300 mg) au fost cântărite într-o eprubetă MW prevăzută cu un capac și s-a adăugat o cantitate catalitică de azobisisobutironitril (AIBN). Amestecul a fost introdus în aparatul MW la 100 °C, sub agitare constantă, timp de 1 h. Succesiv, solidul a fost filtrat, clătit de mai multe ori cu apă (până când reactivii care nu au reacționat nu au fost detectați prin cromatografia pe strat subțire-TLC) și uscat la 80 °C la vid.

Sinteza nanomaterialului Ht-CDs prin iradiere UV

Ht modificat cu alil (100 mg) și heptakis-6-thiol- β -ciclodextrină (150 mg) au fost cântărite într-o fiolă de cuarț și s-au adăugat 15 ml de metanol. S-a fost barbotat Ar prin soluție timp de 20 de minute pentru a degaza complet. Amestecul, menținut în atmosferă de Ar, a fost plasat în fața unei lămpi cu Hg și agitat peste noapte. Ulterior, substanța solidă a fost filtrată, clătită de mai multe ori cu apă (până când reactivii care nu au reacționat nu au fost detectați prin TLC) și uscată la 80 °C la vid.

5.4. Rezultate și discuții

Nanomaterialul Ht-CDs a fost sintetizat urmând calea de sinteză descrisă în Schema 1. În primul rând, compușii inițiali, și anume Ht-Allyl și β CDs-SH, au fost sintetizați anterior. În special, Ht pur a fost reacționat cu 3-aminopropiltrimetoxisilan, obținându-se nanomaterialul Ht-NH₂, care prezintă un grad de funcționalizare de 1,02 mmol/g. În continuare, într-o a doua etapă, a fost reacționat cu un exces de bromură de alil pentru a sintetiza în final nanomaterialul Ht-alil. După prelucrare, cantitatea de grupări alil la marginile argilei a fost estimată, prin TGA, la 8,5 %, ceea ce corespunde unui grad de 2,1 mmol/g. Sinteza nanomaterialului Ht-CDs a fost realizată prin două abordări diferite: una bazată pe reacția tiol-ene catalizată de AIBN, asistată de microunde, între Ht-alil și β -CDs-SH, în următoarele condiții: fără solvenți, la temperatura de 100 °C (Ht-CDs_a). A doua abordare a constat în iradierea unei dispersii de Ht-alil și β -CDs-SH în metanol, cu lumină UV de la o lampă de Hg, la temperatura camerei, pentru un timp de iradiere de 24 de ore (Ht-CDs_b).

5.4.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

În **Figura 5.1.** sunt raportate spectrele FT-IR ale nanomaterialelor Ht-CDs și cele ale nanomaterialelor Ht și Ht-alil pentru comparație. Atribuirile în cazul benzilor Hectoritului se pot realiza pe baza datelor din literatura de specialitate [175]. În special, în comparație cu Ht, se observă banda de la $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$, care corespunde benzii de întindere a vibrației legăturilor C=C și vibrația de încovoiere în plan a vinilidenului C-H la aproximativ 1350 cm^{-1} . După legarea

ciclodextrinei au apărut unele benzi noi. În ambele spectre FT-IR ale nanomaterialelor Ht-CDs, este vizibil un semnal la cca. 1150 cm^{-1} atribuit întinderii C-O-C-C și un semnal la cca. 3500 cm^{-1} atribuit grupărilor -OH ale ciclodextrinei. Mai mult, în spectrul FT-IR al nanomaterialului Ht-CDs_a se observă dispariția semnalului legat de grupările alil, în timp ce în spectrul FT-IR al nanomaterialului Ht-CDs_b sunt încă observabile benzile legate de întinderea grupărilor -C=C-, ceea ce confirmă și mai mult structura ipotetică descrisă mai sus.

5.4.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (^{13}C -RMN) în stare solidă.

În **Figura 5.2.**, sunt raportate spectrele ^{13}C -RMN de polarizare încrucișată cu unghi magic de rotație (13C CP-MAS) ale nanomaterialelor Ht-CDs_a și Ht-CDs_b. Deoarece este posibil să se observe în spectrele ambelor nanomateriale semnalul tipic al unităților de ciclodextrine la cca. 50 ppm (C6), 70 ppm (C2, C3 și C5), 85 ppm (C4) și 103 ppm (C1) [176]. În plus, acestea prezintă semnale relative la carbonații grupărilor metilenice ale liantului organic pe marginile hectoritului în intervalul 50-20 ppm și un semnal la cca. 10 ppm atribuibil grupărilor -CH₂-Si [170]. Pe lângă aceste semnale, spectrul solid ^{13}C al nanomaterialului Ht-CDs_b prezintă, de asemenea, unele semnale legate de carbonii grupărilor alil (-CH=CH₂) între 150-110 ppm, care nu sunt prezente în spectrul Ht-CDs_a, confirmând astfel structurile presupuse.

5.4.3. Analize termogravimetrice (TGA)

Figura 5.3. compară curbele termogravimetrice (TG) ale Ht, Ht-alil, Ht-CDS_a și Ht-CDS_b. Trebuie remarcat faptul că curbele termogravimetrice ale nanomaterialelor Ht-CDs prezintă o pierdere clară de masă în intervalul de temperatură cuprins între 200 și 400 °C, care nu este observată și în cazul probelor Ht și Ht-alil. S-a observat că pierderile de masă la 200-400 °C sunt de 29,4 și 35,9 % pentru Ht-CDS_a și, respectiv, Ht-CDS_b. În funcție de încărcătura de ciclodextrină, masele reziduale la 800 °C (MR₈₀₀) sunt semnificativ mai mici pentru probele de Ht-CDs în comparație cu cele de Ht pur și Ht-alil. Mai exact, prezența moleculelor organice din materialele argiloase a generat o reducere a masei reziduale pentru hectorit.[177].

5.4.4. Experimente de dispersie dinamică a luminii (DLS) și măsurători ale potențialului zeta, ζ

S-au efectuat experimente de împrăștiere dinamică a luminii (DLS) pentru a investiga dinamica apoasă a nanomaterialelor Ht-CDS. După cum este prezentat în **Tabelul 5.1.**, diametrele hidrodinamice atât ale Ht-CDS_a, cât și ale Ht-CDS_b sunt semnificativ mai mari în comparație cu cele ale hectoritului pur.

Tabelul 5.1. Diametrul mediu și valorile potențialului ζ pentru nanomaterialele Ht, Ht-CDs_a și Ht-CDs_b. Sunt raportate valorile medii \pm SD din trei experimente independente efectuate în triplu exemplar.

Nanomaterial	Z-average size (nm)	ζ -potential (mV)
Ht	432 \pm 80	-36.9 \pm 1.9
Ht-CDs _a	901 \pm 82	-22.8 \pm 2.5
Ht-CDs _b	895 \pm 43	-23.0 \pm 2.5

Pe această bază, putem afirma că încărcarea cu ciclodextrină induce o scădere a difuziei apoase a argilei Hectorit. În ceea ce privește potențialul ζ , am detectat că adăugarea de ciclodextrină determină o scădere a sarcinii nete de suprafață a hectoritului. Trebuie remarcat faptul că potențialul ζ al Ht-CDS_a și Ht-CDS_b prezintă valori negative similare.

5.4.5. Microscopie electronică în transmisie cu scanare (STEM)

Imaginile TEM cu scanare în câmp întunecat inelar cu unghi înalt (HAADF-STEM) au arătat morfologii diferite în funcție de strategia de sinteză adoptată. În detaliu, în cazul nanomaterialului Ht-CD_{s_a} (**Figura 5.4.A**), se observă o structură compactă, ca urmare a formării unei structuri hiperreticulate în urma reacțiilor tiol-ene și a reacțiilor între două grupări -CH=CH-, mediate de MW. În această structură, porțiunile organice se disting clar la marginile Ht, așa cum este evidențiat de distribuția atomilor S (pete galbene în **Figura 5.4.B**).

În schimb, nanomaterialul Ht-CD_{s_b} prezintă morfologia tipică a Ht (**Figura 5.4.C**) în care materia organică este distribuită uniform (**Figura 5.4.D**). În ambele cazuri, măsurătorile EDX au arătat prezența atomilor de C și S legați de introducerea unităților CD și a atomilor de O, Mg și Si prezenți la Ht.

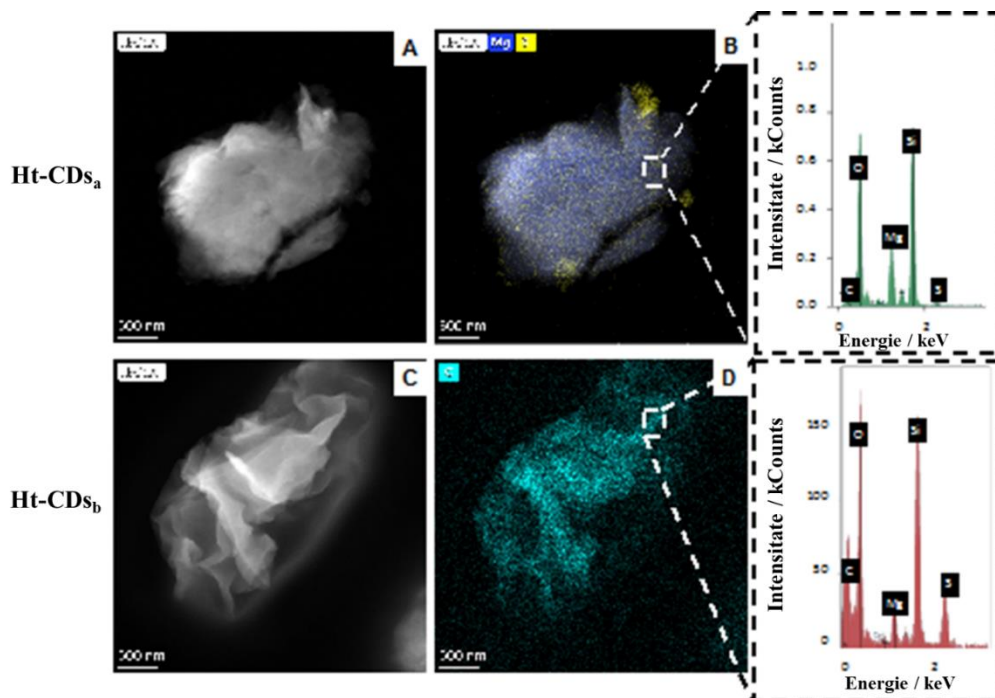


Figura 5.4. (A-C) Imagini HAADF/STEM și (B-D) imagini de cartografiere elementală EDX ale nanomaterialelor Ht-CD_{s_a} și Ht-CD_{s_b}. Inserțiile arată analiza EDS pe zona selectată.

5.4.5.1. Adsorbția moleculelor organice

Trei poluanți organici diferiți, cu structuri diferite, au fost aleși ca modele pentru adsorbția de molecule organice: coloranți organici și compuși antibiotici. Prin urmare, pentru a evalua performanța nanomaterialului hibrid Ht-CDs, a fost calculată eficiența de îndepărtare (RE%) față de MB, CIP și TIG și a fost comparată cu adsorbția Ht. pur. Rezultatele din **Tabelul 5.2.** au arătat

că, în toate cazurile investigate, au fost observate performanțe bune ca urmare a efectelor sinergice care apar prin combinarea Ht cu unități CDs.

Tabelul 5.2. Eficiența de îndepărtare a nanomaterialului Ht-CDs față de diferiți poluanți organici.

Nr.	Poluanți	RE% Ht	RE% Ht-CDs
1	Albastru de metilen	58	100
2	Ciprofloxacina	/	85
3	Tigeciclina	/	79

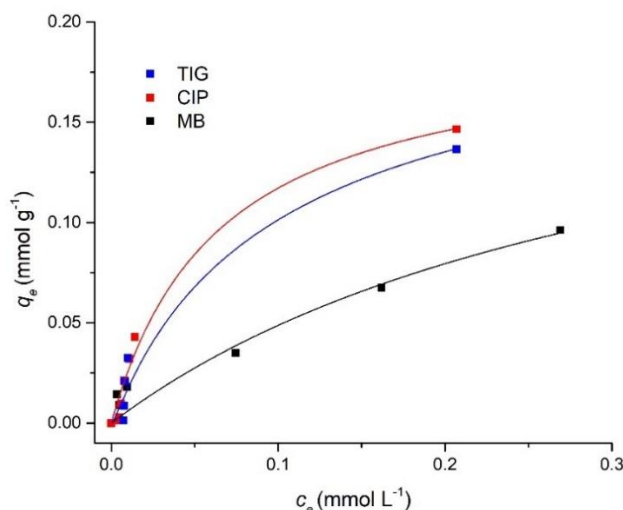


Figura 5.6. Reprezentarea izotermele de adsorbție ale MB, TIG și CIP pentru Ht-CDs în apă (pH 7,0), la 298,15 K.

Tabelul 5.3. Parametrii modelelor de izoterme Langmuir, Freundlich și D-B pentru adsorbția CIP, TIG și MB pentru nanomaterialul Ht-CDs în apă (pH 7,00, la T = 298,15 K).

Poluant	Langmuir	Freundlich	D-R
TIG	$q_m = 0.19 \pm 0.04^a$ $K_L = 11 \pm 6^b$ $R^2 = 0.9562$ $\sigma = 0.0078$	$K_F = 0.4 \pm 0.1^c$ $n = 1.5 \pm 0.3$ $R^2 = 0.9514$ $\sigma = 0.0122$	$q_m = 0.19 \pm 0.02^a$ $K_{D-R} = 0.018 \pm 0.002^d$ $E = 5.3 \pm 0.2^e$ $R^2 = 0.9553$ $\sigma = 0.0104$
MB	$q_m = 0.2 \pm 0.1^a$ $K_L = 2.9 \pm 2.3^b$ $R^2 = 0.9425$ $\sigma = 0.0084$	$K_F = 0.20 \pm 0.03^c$ $n = 1.7 \pm 0.2$ $R^2 = 0.9735$ $\sigma = 0.0057$	$q_m = 0.14 \pm 0.03^a$ $K_{D-R} = 0.029 \pm 0.009^d$ $E = 4.2 \pm 0.5^e$ $R^2 = 0.91238$ $\sigma = 0.0104$
CIP	$q_m = 0.19 \pm 0.02^a$ $K_L = 15 \pm 3^b$ $R^2 = 0.9743$ $\sigma = 0.0078$	$K_F = 0.39 \pm 0.06^c$ $n = 1.6 \pm 0.2$ $R^2 = 0.9559$ $\sigma = 0.0102$	$q_m = 0.19 \pm 0.01^a$ $K_{D-R} = 0.016 \pm 0.001^d$ $E = 5.6 \pm 0.1^e$ $R^2 = 0.9760$ $\sigma = 0.0076$

^a în $\text{mmol g}^{-1} \pm \text{std. dev.}$; ^b în $\text{L mmol}^{-1} \pm \text{std. dev.}$; ^c $\text{L}^{1/n} \text{g}^{-1} \text{mmol}^{1-1/n} \pm \text{std. dev.}$; ^d în $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2} \pm \text{std. dev.}$; ^e în $\text{kJ mol}^{-2} \pm \text{std. dev.}$.

S-au realizat izotermele de adsorbție. În **Figura 5.6.** este raportată cantitatea de echilibru a poluantului adsorbit în nanomaterialul Ht-CDs (q_e , mmol/g) în funcție de concentrația la echilibru

a poluantului în soluție (c_e , mmol/L). După cum se poate observa, în toate cazurile investigate, cantitatea de poluant adsorbită crește odată cu creșterea concentrației la echilibru a poluantului, fiind mai mare în cazul CIP, ceea ce indică faptul că acesta are o afinitate mai mare pentru nanomaterialul hibrid.

Pentru analiza datelor experimentale au fost utilizate modelele Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevitch (D-R). Ajustarea datelor experimentale și analiza valorilor corespunzătoare R^2 și σ (**Tabelul 5.3.**) au arătat că procesul de adsorbție a MB pentru nanomaterialul Ht-CDs este mai bine descris de modelul Freundlich, indicând că adsorbția este un proces eterogen, așa cum s-a raportat deja [36].

Pentru a înțelege mai bine mecanismele de adsorbție, a fost investigată cinetica de adsorbție a poluanților pentru nanomaterialul Ht-CDs (**Figura 5.7.**). În cazul adsorbției ciprofloxacinei, cantitatea adsorbită crește rapid în primele 200 de minute și apoi încetinește până când sorbția a atins echilibrul. În schimb, în cazul adsorbției de albastru de metilen și tigeciclină pe Ht-CDs este mai rapidă și are loc în primele minute, ajungând la un platou după 100 min. Aceste rezultate confirmă faptul că nanomaterialul Ht-CDs posedă o afinitate mai mare pentru CIP decât pentru MB și TIG.

Tabelul 5.4. Parametrii cinetici de adsorbție a poluanților pentru nanomaterialul Ht-CDs.

Pollutant	PFO	PSO	PGO
TIG	$q_e = (27.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ a}$ $k_1 = (87.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ b}$ $R^2 = 0.9924$ $\sigma = 0.00008$	$q_e = (32.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{ a}$ $k_2 = 3.0 \pm 0.2 \text{ c}$ $R^2 = 0.9959$ $\sigma = 0.00006$	n.a.
MB	$q_e = (20.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ a}$ $k_1 = (3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ b}$ $R^2 = 0.9781$ $s = 0.00006$	$q_e = (2.070 \pm 0.003) \cdot 10^{-3} \text{ a}$ $k_2 = 36.6 \pm 0.8 \text{ b}$ $R^2 = 0.9992$ $\sigma = 0.00001$	$q_e = (20.800 \pm 0.003) \cdot 10^{-3} \text{ a}$ $k_n = 54 \pm 23 \text{ d}$ $n = 2.1 \pm 0.1$ $R^2 = 0.9991$ $s = 0.00001$
CIP	$q_e = (7.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ a}$ $k_1 = (1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ b}$ $R^2 = 0.9271$ $s = 0.0005$	$q_e = (8.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ a}$ $k_2 = 2.3 \pm 0.1 \text{ b}$ $R^2 = 0.9817$ $s = 0.0002$	n.a.

^a mmol/g; ^b s⁻¹; ^c s⁻¹ mmol⁻¹; ^d (min⁻¹ (g mmol⁻¹)ⁿ⁻¹).

Datele cinetice au fost prelucrate cu modelele cinetice pseudo de ordinul întâi (PFO), pseudo de ordinul doi (PSO) și pseudo de ordin general (PGO), iar rezultatele obținute sunt prezentate în **Tabelul 5.4.** Cinetica este în toate cazurile descrisă mai bine de modelul PSO. Concentrațiile la echilibru (q_e) obținute din modelul cinetic pseudo de ordin doi urmează ordinea CIP > TIG > MB, indicând cea mai mare afinitate a nanomaterialului Ht-CDs față de CIP și cea mai mică față de MB.

5.4.5.2. Reciclabilitatea sistemului

În cele din urmă, a fost investigată reciclabilitatea sistemului, iar rezultatele obținute sunt raportate în **Figura 5.8**. După cum se poate observa, în condițiile experimentale adoptate pentru experimentele de reciclare, nanomaterialul Ht-CDs a prezentat o bună reciclabilitate, cu o pierdere neglijabilă a capacității de adsorbție pentru cel puțin patru cicluri consecutive.

5.4.5.3. Adsorbția ionilor de Pb (II)

Adsorbția ionilor de Pb^{2+} pe materialele Ht și Ht-CDs a fost investigată prin experimente discontinue efectuate în soluții apoase la pH 5,0, în $NaNO_3$ 0,1 mol/L și la $T = 298,15$ K. Rezultatele experimentale, în termeni de q_e vs c_e , au fost ajustate cu modelele izotermelor Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich cu scopul de a obține informații despre mecanismul de adsorbție și capacitatea adsorbantului de a absorbi ionii de Pb^{2+} . Datele experimentale și curbele de ajustare a celor trei modele izoterme sunt prezentate în **Figura 5.9**.

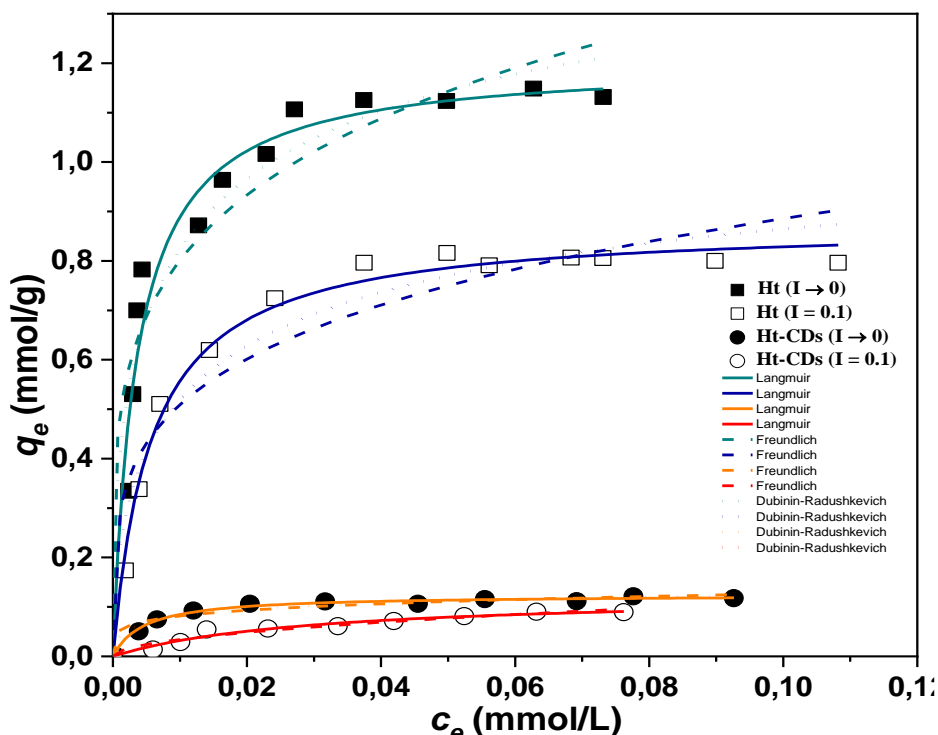


Figura 5.9. Izotermele de adsorbție a $Pb(II)$ pe adsorbții Ht (simboluri pătrate) și Ht-CDs (simboluri circulare) din soluții apoase la $I \rightarrow 0$ mol/L (■, ●) și în $NaNO_3$ 0,1 mol/L (□, ○), la pH = 5,0 și la $T = 298,15$ K.

Absorbția Pb^{2+} pe Ht este semnificativ mai mare decât pe cea Ht-CDs (a se vedea histograma din **Figura 5.10**). Diferențele de adsorbție a Pb^{2+} de către cele două materiale adsorbante pot fi atribuite afinității scăzute a ciclodextrinelor față de ionii metalici și a fost mai evidentă în experimentele efectuate cu soluții de ioni metalici care nu conțin mediu ionic, cu o valoare q_m pentru Ht de zece ori mai mare decât cea în cazul Ht-CDs ($q_m = 1,20$ și $0,12$ mmol/g

pentru Ht și, respectiv, Ht-CDs). Reducerea capacității de adsorbție a Ht față de Pb^{2+} cauzată de adăugarea de $NaNO_3$ 0,1 mol/L este în concordanță cu constatările din literatură [182][183].

Cinetica de adsorbție a ionilor de Pb^{2+} pe adsorbantii Ht și Ht-CDs a fost studiată în $NaNO_3$ 0,1 mol/L, la pH = 5,0 și T = 298,15 K. Ecuatiile cinetice PFO, PSO și PGO au fost utilizate pentru a prelucra datele experimentale, iar valorile parametrilor ecuației sunt raportate în **Tabelul 5.6**. Curbele de ajustare a modelelor cinetice împreună cu datele relevante sunt reprezentate în **Figura 5.11**. Modelul PGO oferă rafinarea valorii ordinului cinetic de adsorbție (n) [171][184][185] împreună cu cele ale parametrilor q_e și k_n , iar valorile n calculate au fost de 3,0 și, respectiv, 2,5 pentru adsorbantii Ht și Ht-CDs (**Tabelul 5.6**). Adsorbția Pb^{2+} pe Ht și Ht-CDs a atins echilibrul în ~ 100 și, respectiv, 160 min.

Tabelul 5.6. Parametrii ecuațiilor cinetice PFO, PSO și PGOa pentru adsorbția ionilor Pb(II) pe Ht și Ht-CDs în soluție apoasă la pH = 5,0, în $NaNO_3$ 0,1 mol/L și T = 298,15 K.

Material	PFO	PSO	PGO
Ht	$q_e = 0.819 \pm 0.007^b$	$q_e = 0.848 \pm 0.004^b$	$q_e = 0.90 \pm 0.01^b$
	$k_1 = 0.14 \pm 0.01^c$	$k_2 = 0.30 \pm 0.01^d$	$k_n = 0.49 \pm 0.04^e$
			$n = 3.0 \pm 0.2$
	$R^2 = 0.8856$	$R^2 = 0.9765$	$R^2 = 0.9875$
	$\sigma = 0.0491$	$\sigma = 0.0222$	$\sigma = 0.0162$
Ht-CDs	$q_e = 0.085 \pm 0.001^b$	$q_e = 0.093 \pm 0.001^b$	$q_e = 0.10 \pm 0.01^b$
	$K_1 = 0.039 \pm 0.001^c$	$K_2 = 0.56 \pm 0.01^d$	$K_n = 1.9 \pm 0.4^e$
			$n = 2.5 \pm 0.1$
	$R^2 = 0.9649$	$R^2 = 0.9964$	$R^2 = 0.9977$
	$\sigma = 0.0044$	$\sigma = 0.0014$	$\sigma = 0.0011$

^a ± std. dev.; ^b mmol/g; ^c s⁻¹; ^d s⁻¹ mmol⁻¹ g; ^e (min⁻¹ (g/mmol)ⁿ⁻¹).

5.5. Concluzii

✓ Nanobureții hibridi organici-anorganici obținuti, pe bază de Hectorit și β-ciclodextrină modificată cu grupări tiol au fost sintetizați prin două metode: de iradiere cu microunde, fără solvenți și de iradiere prin raze UV, în metanol și în atmosferă de argon.

✓ Morfologia și structurile acestora au fost analizate cu ajutorul următoarelor tehnici: spectroscopie FT-IR, investigație TEM, măsurători ale potențialului ζ și măsurători BET, analiza termogravimetrică.

✓ Potențialul nanomaterialului obținut prin iradiere cu microunde a fost evidențiat prin studiul asupra capacității sale de adsorbție față de un colorant organic (albastru de metilen), față de compuși farmaceutici, precum (ciprofloxacina, tigeclina), dar și față de metale grele (plumb II). Rezultatele experimentelor de adsorbție au demonstrat capacitatea dublă de adsorbție a nanomaterialului fiind combinate proprietățile mineralului argilos, cât și a oligozaharidei.

✓ Cinetica, fiind descrisă mai bine de modelul pseudo de ordin doi a indicat o afinitate ridicată a nanomaterialului pentru toți compușii analizați, dar mai cu seamă pentru ciprofloxacina, spre deosebire de albastru de metilen.

✓ În cazul adsorbției plumbului (II), modelele pseudo de ordin doi și pseudo de ordin general au prezentat valori apropiate și mai relevante oferind valoarea ordinului cinetic de adsorbție (n): 3 pentru Ht și 2,5 pentru Ht-CDs. Astfel că nanobureții sintetizați au demonstrat o capacitate excelentă de adsorbție a metalului greu.

✓ Mai mult, nanomaterialul a prezentat o bună reciclabilitate, prezentând o pierdere neglijabilă a capacității de adsorbție pentru cel puțin patru cicluri consecutive. În concluzie, nanobureții realizați reprezintă un mare potențial în a fi utilizat în domeniul bioremedierii mediului.

Capitolul 6. Concluzii generale

Teza de doctorat cu tema „Materiale durabile polimerice sintetizate pe bază de oligo- și polizaharide a prezentat sintetizarea diferitor materiale durabile polimerice care datorită oligo- și polizaharidelor au dobândit proprietăți termo-mecanice, de adsorbție îmbunătățite. Astfel, a fost evidențiată importanța utilizării acestora în dezvoltarea acestor materiale. Sustenabilitatea materialelor a fost indicată de caracteristicile îmbunătățite datorită includerii biomasei în proiectarea lor și datorită posibilității lor de reutilizare, contribuind astfel la o economie circulară, așa cum a fost evidențiat în prima parte a tezei.

A doua parte a tezei a debutat cu prezentarea obiectivelor și a oportunităților cercetării în care s-a evidențiat potențialul imens al polizaharidelor în dezvoltarea diferitor materiale polimerice durabile. În plus, utilizarea polizaharidelor în dezvoltarea materialelor termorezistente este slabă, dar merită explorată mai îndeaproape pentru a fi valorificată în totalitate. Astfel că obiectivul tezei de doctorat de a dezvolta materiale durabile prin integrarea oligo- și polizaharidelor în structurile lor a fost atins în capitolele ulterioare.

În Capitolul 1 au fost prezentate materialele utilizate, precum și echipamentele folosite în realizarea și caracterizarea materialelor dezvoltate, din laboratoarele Institutului de Chimie din Nice, Universitatea Côte d'Azur, Franța și ale Departamentului de Științe și Tehnologii Biologice, Chimice și Farmaceutice al Universității din Palermo, Italia.

Capitolul 2 evidențiază sinteza realizată, pentru prima oară, a unor materiale termorezistente cu un conținut ridicat de chitosan, prin reacția directă a compusului epoxidic, Tris(4-hidroxifenil) metan triglicidil eter (TRIS) cu chitosan, care nu a fost dizolvat în mediu acid, în prealabil. Cele cinci sisteme dezvoltate, în care s-a crescut treptat conținutul de chitosan, au prezentat proprietăți performante raportate prin teste de tracțiune, analiza Shore și prin DMA. Astfel, pentru rășinile termorezistente TRIS/9%CHI și TRIS/16%CHI a fost evidențiat un $\tan \delta$ ridicat de ~ 230 °C și în plus, un $\tan \delta$ secundar de ~ 280 și 285 °C.

Mai mult, analizele termogravimetrice au indicat $T_{5\%} \sim 300$ °C, testele de tracțiune au prezentat valori ridicate ale modulului lui Young ~ 2116 și 1716 MPa și, de asemenea, pentru rezistența la tracțiune s-au obținut valori de ~ 35 MPa, în cazul materialului termorezistent cu 9 % chitosan (procente masice), urmat îndeaproape de materialul termorezistent cu 16 % chitosan, cu

31 MPa. Este important de precizat faptul că aceste valori ridicate au fost obținute fără a utiliza diferite fibre precum cele de chitosan sau chitină cu scopul de a îmbunătăți proprietățile, așa cum s-a procedat în studiile indicate în partea I, iar acest aspect evidențiază și mai mult fezabilitatea aplicării lor în diferite domenii performante.

Așadar, aceste materiale termorezistente s-au dovedit a fi concurențiale multor tipuri de materiale pe bază de compuși fosili, ceea ce confirmă valoarea inestimabilă a utilizării polizaharidelor în acest context. S-a remarcat, de asemenea, că rezultatele excelente ale proprietăților de rezistență corelate cu cele structurale și ale reactivității termice (DSC) indică faptul că chitosanul reacționează prin grupele funcționale, cu compusul triepoxidic triaromatic. Aceste rezultate obținute, numărul redus de chimicale, nefiind implicați solvenți, și de procese de prelucrare le recomandă în utilizarea ca matrici structurale în aplicații de performanță, precum cel biomedical, aerospațial, ca agent de acoperire etc.

În următorul capitol au fost proiectate rășini termorezistente prin reacționarea chitosanului cu un diepoxid monoaromatic, din surse naturale, resorcinol diglicidil eter. Pentru a se analiza influența chitosanului asupra reacției de polimerizare și asupra caracteristicilor materialelor, a fost adăugat în cantități mai mari, de până la 44 %. Astfel că prin analizele de calorimetrie cu scanare diferențială s-a demonstrat participarea chitosanului în mecanismul de reticulare cu resorcinolul diglicidil eter întrucât a produs un efect catalitic, scăzând începutul reacției, dar a crescut entalpia și rata de polimerizare. Rezultatele analizelor FT-IR a evidențiat reacția dintre chitosan și compusul epoxidic prin modificările structurale apărute. Mai mult, odată cu adăugarea conținutului de chitosan, valorile densităților de reticulare au crescut (15,65-27 mmol/cm³), la fel și ale lui modulului de acumulare E' (3,5-4,2 GPa). În plus, grupările hidroxilice rezultate în urma reacțiilor de poliadiție între grupările epoxidice și cele aminice și cele deja prezente în structura chitosanului a crescut procentul de absorbție a apei odată cu creșterea conținutului de chitosan.

Al treilea studiu s-a axat pe dezvoltarea unor rețele polimerice pe bază de ulei de in epoxidat, chitosan și doi acizi carboxilici: acidul oxalic și acidul citric și pe influența chitosanului asupra proprietăților materialelor obținute.

Reactivitatea formulărilor a fost investigată prin analiza DSC, unde a fost demonstrat că prin adăugarea treptată a polizaharidei, a crescut reactivitatea sistemelor: entalpiile prezentând valori de la 125 la 173 J/g pentru sistemele pe bază de CA și de la 87 la 82 J/g pentru sistemele pe bază de OA. Mai mult, materialele s-au dovedit a fi foarte stabile din punct de vedere termic ($T_{5\%} = 280-300$ °C). Totodată, proprietățile termomecanice investigate prin tehnica DMA, a dublat valoarea E' în regiunea înalt elastică (4 MPa → 8 MPa) în cazul sistemelor pe bază de acid citric, iar pentru cele cu acid oxalic, sistemele au prezentat o creștere a valorilor pentru modulul de acumulare, în zona înalt elastică de la 1,2 MPa la 1,4 MPa. De asemenea, valorile proprietăților mecanice rezultate în urma testelor de rezistență la tracțiune au prezentat un salt remarcabil odată cu adăugarea chitosanului. Astfel că, pentru sistemele pe bază de acid citric, rezistența la tracțiune

crește de la 7,4 MPa pentru sistemul de referință, rășina pură, până la 12,5 MPa pentru sistemul ELO/4CHI//CA, iar modulul lui Young crește de la 94 MPa ajungând până la 404 MPa.

Astfel, materialele dezvoltate care valorifică deșeurile industriale provenite din industria fructelor de mare și uleiurile vegetale sunt 100% naturale, iar proprietățile acestora pot fi adaptate prin variația cantităților compușilor, pentru a fi utilizate în diverse domenii precum dispozitive medicale, composite industriale.

Ultimul capitol prezentat în cadrul tezei de doctorat, descrie sintetizarea unor nanobureți hibridi de natură organică și anorganică, pe bază de β -ciclodextrină modificată cu grupări tiol și un mineral argilos, Hectoritul. Aceștia au fost dezvoltați prin două metode: de iradiere cu microunde, fără solvenți și de iradiere prin raze UV. Caracterizarea acestora ce a confirmat succesul reacției celor doi compuși s-a realizat prin spectroscopie FT-IR și RMN în stare solidă, analiza termogravimetrică, măsurători ale potențialului ζ și măsurători BET, investigație TEM.

În continuare, nanomaterialul obținut prin iradire cu microunde a fost testat în vederea capacității de adsorbție a coloranților organici: albastru de metilen, a antibioticelor: ciprofloxacina și tigeciclină și a metalelor grele: plumb II. Rezultatele obținute au confirmat capacitatea dublă de adsorbție a nanomaterialului: a oligozaharidei pe de o parte, și a mineralului argilos pe de altă parte. Mai mult, cinetica a evidențiat afinitatea mai mare a nanomaterialului față de ciprofloxacina, comparativ cu albastru de metilen și tigeciclina, iar modelele pseudo de ordin doi și pseudo de ordin general au indicat o capacitate excelentă de adsorbție în cazul pumbului (II). Reciclabilitatea bună nanobureților a rezultat după testarea acestora în cel puțin patru cicluri consecutive, ceea ce îl recomandă în a fi utilizat în mod eficient în domeniul bioremedierii mediului.

În concluzie, utilizarea oligo- și polizaharidelor în proiectarea materialelor termorezistente sustenabile, evidențierea influenței acestora în structura materialelor dezvoltate și în îmbunătățirea caracteristicile acestora, din punct de vedere chimic, termic, mecanic, realizarea materialelor în absența solvenților (mai puțin cele pe bază de ulei de în epoxidat și chitosan) reprezintă un prim pas în valorificarea biomasei în diverse aplicații. Mai mult, buna reciclabilitate și capacitatea dublă de adsorbție a nanomaterialului deschide noi oportunități de a fi utilizat eficient în diferite domenii.

Referințe bibliografice (selecție)

[1] E. A. Olivetti and J. M. Cullen, 'Toward a sustainable materials system', *Science*, vol. 360, no. 6396, pp. 1396–1398, 2018, doi: 10.1126/science.aat6821.

[2] B. L. Tardy, J. J. Richardson, L. G. Greca, J. Guo, J. Bras and O. J. Rojas, 'Advancing bio-based materials for sustainable solutions to food packaging', *Nat. Sustain.*, no. December, 2022, doi: 10.1038/s41893-022-01012-5.

[3] A. K. Mohanty, F. Wu, R. Mincheva, M. Hakkarainen, J.M. Raquez, D.F. Mielewski, R. Narayan, A.N. Netravali and M. Misra, 'Sustainable polymers', *Nat. Rev. Methods Prim.*, vol. 2, 46, 2022, doi: 10.1038/s43586-022-00124-8.

- [18] A. L. Laza-Knoerr, R. Gref and P. Couvreur, 'Cyclodextrins for drug delivery', *J. Drug Target.*, vol. 18, no. 9, pp. 645–656, 2010, doi: 10.3109/10611861003622552.
- [20] C. G. Crini, 'Review : A History of Cyclodextrins', *Chem. Rev.*, 114, 21, 10940–10975, 2014, <https://doi.org/10.1021/cr500081p>.
- [30] A. Domard and M. Rinaudo, 'Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 5, no. 1, pp. 49–52, 1983, doi: 10.1016/0141-8130(83)90078-8.
- [31] M. Rinaudo, G. Pavlov and J. Desbrières, 'Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan', *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, no. 25, pp. 7029–7032, 1999, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00056-7.
- [32] C. K. S. Pillai, W. Paul and C. P. Sharma, 'Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 7, pp. 641–678, 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001.
- [76] I. Fusteş-Dămoc, T. Măluţan and A. Mija, 'High content chitosan-based materials with high performance properties', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 223, pp. 263–272, 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.10.270.
- [81] K. Kurita, 'Controlled functionalization of the polysaccharide chitin', *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 1921–1971, 2001, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00007-7.
- [82] J. M. Morancho, X. Ramis, X. Fernández-Francos, O. Konuray, J. M. Salla and Serra, 'Dual curing of an epoxy resin with dicarboxylic acids', *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 142, no. 2, pp. 607–615, 2020, doi: 10.1007/s10973-020-09523-z.
- [104] I. Fusteş-Dămoc, T. Măluţan and A. Mija, 'Chitosan as a Polyfunctional Crosslinker for a Renewable-Based Resorcinol Diglycidyl Ether', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, doi: 10.1021/acssuschemeng.3c01429.
- [109] B. A. Rozenberg, 'Kinetics, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers With Amines.', *Adv. Polym. Sci.*, vol. 75, pp. 113–165, 1986, doi: 10.1007/bfb0017916.
- [110] I. Dell'Erba, R. J. J. Esteban and R. J. J. Williams, , 'Homopolymerization of Epoxy Monomers Initiated by 4- (Dimethylamino) pyridine', *Polym. Eng. Sci.*, 46, 351–359, 2006, doi: 10.1002/pen.
- [184] S. Cazalbou, G. Bertrand and C. Drouet, 'Tetracycline-loaded biomimetic apatite: An adsorption study', *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 7, pp. 3014–3024, 2015, doi: 10.1021/jp5116756.
- [185] L. Largette and R. Pasquier, 'A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon', *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 109, pp. 495–504, 2016, doi: 10.1016/j.cherd.2016.02.006.

ACTIVITATE DE CERCETARE ŞTIINŢIFICĂ

Articole ştiinţifice publicate în reviste cotate ISI

1. **Fusteş-Dămoc I.**, Teodor M. și A. Mija, 'High content chitosan-based materials with high performance properties', *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 223, Part A, 263–272, **2022**, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.10.270, (**IF=8,025, Q1**), (**zona roșie**).

- Fusteș-Dămoc I.**, Măluțan T. și Mija A., ‘Chitosan as a Polyfunctional Crosslinker for a Renewable-Based Resorcinol Diglycidyl Ether’, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 11, 19, 7605-7616, **2023**, doi: 10.1021/acssuschemeng.3c01429, (**IF=9,224, Q1**), (zona roșie).
- Fusteș-Dămoc I.**, Măluțan T. și Mija A., ‘Bioresins based on chitosan and epoxidized linseed oil’, în curs de publicare.
- Fusteș-Dămoc I.**, Măluțan T., Mija A., Meo P. Lo, Massaro M. și Riela S., ‘Hybrid Materials based on Cyclodextrins and Hectorite Clay Mineral for Pollutants Removal’, în curs de publicare.

Articole științifice publicate în BDI

- **Fusteș-Dămoc I.**, Peptu C.A., Măluțan T., “Thiolated chitosan for medical applications”, *The Bulletin of the Polytechnic Institute from Iași, Chemistry and Chemical Engineering Section, “Gheorghe Asachi” Technical University*, 67(71), Fasc. 2 (Iunie), **2021**.

Lucrări științifice susținute la conferințe internaționale

- Fusteș-Dămoc I.**, Savin C.L., Tiron C., Stan C.S., Ibănescu C., Simionescu B. C., Peptu C.A., “Carbon Dots loaded liposomes for antitumoral applications”, *International Congress of „Apollonia” University from Iași, Edition XXX 27th of February – 1st of Martie 2020, IAȘI, ROMANIA*.
- Fusteș-Dămoc I.**, Peptu C.A., Peptu C., Măluțan T., "Thiolated chitosan for biomedical applications", *5th International Conference on Chemical Engineering - "Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development"*, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului “Cristofor Simionescu”, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi,, din Iași, Octombrie 28 – 30, **2020**, Iași România.
- Fusteș-Dămoc I.**, Măluțan T., Mija A., “Chitosan-based thermosets resins”, *5th International Conference of the Doctoral School*, 18-20 Mai, **2022**, Iași, Romania.
- Fusteș-Dămoc I.**, Mija, A., Măluțan, T., Lo Meo, P., Massaro, M., Riela, S., “Hybrid Materials based on Cyclodextrins and Hectorite Clay Mineral for Pollutants Removal”, *20th International Symposium Cyclodextrin*, Italy, 13-17 Iunie **2022**, Giardini Naxos, Italia.
- Fusteș-Dămoc I.**, Mija, A., Măluțan, T., Lo Meo, P., Massaro, M., Riela, S., “A new nanomaterial based on hectorite mineral clay and cyclodextrins for pollutant removal”, *XL Convegno Nazionale della Divisione di Chimica Organica (CDCO)*, 11-15 Septembrie **2022**, Palermo, Italia.

Stagii de cercetare

- Stagiu Erasmus+ (plasament), la Universitatea Côte d'Azur, Institutul de Chimie din Nice, Coordonator științific: Prof.univ.dr.ing. Alice Mija, [02/02/2021 – 01/08/2021], Franța.
- Stagiu Erasmus+ (plasament), la Universitatea Côte d'Azur, Institutul de Chimie din Nice, Coordonator științific: Prof.univ.dr.ing. Alice Mija, [02/09/2021 – 28/02/2022], Franța.

3. Mobilitate prin programul de Burse din partea Guvernului Francez (BGF), la Universitatea Côte d'Azur, Institutul de Chimie din Nice, Coordonator științific: Prof.univ.dr.ing. Alice Mija, [01/03/2022 – 30/04/2022], Franța.
4. Mobilitate prin YOUNG INVESTIGATOR TRAINING PROGRAM, la Università degli Studi di Palermo, Coordonator științific: Prof.univ.dr. Serena Riela [01/05/2022 – 31/07/2022], Palermo, Italia.
5. Mobilitate prin programul de Burse din partea Guvernului Francez (BGF), la Universitatea Côte d'Azur, Institutul de Chimie din Nice Coordonator științific: Prof.univ.dr.ing. Alice Mija, [01/09/2022 – 31/10/2022], Franța.
6. Mobilitate prin proiectul „Rețea de excelență în cercetare și inovare aplicativă pentru programele de studii doctorale și postdoctorale/InoHubDoc” prin contractul de finanțare nr. POCU/993/6/13/153437, proiect cofinanțat din Fondul Social European, la Universitatea Côte d'Azur, Institutul de Chimie din Nice, Coordonator științific: Prof.univ.dr.ing. Alice Mija, [07/05/2023 – 21/05/2023], Franța.

Membru în proiecte de cercetare

1. Asistent cercetare științifică în proiectul PLATFORME TERANOSTICE ANTITUMORALE PE BAZĂ DE CARBON DOTS ȘI MATRICE POLIMERICE, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi", Iași, [30/11/2018 – 30/12/2020].
2. Membru în grupul țintă al proiectului „Rețea de excelență în cercetare și inovare aplicativă pentru programele de studii doctorale și postdoctorale/InoHubDoc” prin contractul de finanțare nr. POCU/993/6/13/153437, proiect cofinanțat din Fondul Social European, [01/11/2022 – 31/10/2023].