



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

**Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția
Mediului**



CERCETĂRI PRIVIND SINTEZA UNOR ADITIVI MULTIFUNCȚIONALI PENTRU APLICAȚII LA FABRICAREA HÂRTIEI

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător de doctorat:

Prof.dr.ing. Elena Bobu

Doctorand:

Ing. Mihail Lupei

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de **26 Octombrie 2012** la ora **10⁰⁰**, în **Sala de Consiliu** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul Mangeron nr. 71A – Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“ CERCETĂRI PRIVIND SINTEZA UNOR ADITIVI MULTIFUNCȚIONALI PENTRU
APLICAȚII LA FABRICAREA HÂRTIEI”**

elaborată de d-ul doctorand **MIHAIL LUPEI** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|---------------------------------|
| - Prof. univ. dr. ing. Teodor MĂLUȚAN
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | - președinte |
| - Prof.univ.dr.ing. Elena BOBU
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | - conducător de doctorat |
| - Prof.univ.dr.ing. Marcel POPA
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | - referent oficial |
| - Conf.univ.dr.ing. Liliana VEREȘTIUC
Universitatea de Medicină și Farmacie „Gr. T. Popa” din Iași | - referent oficial |
| - Prof.univ.dr. chim. Valeriu ȘUNEL
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași | - referent oficial |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

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

RECTOR,
Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagi



Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”.

Proiectul „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”, POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.”.

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof.univ.dr.ing. Mihaela-Luminița LUPU

Responsabil proiect partener: Prof.univ.dr.ing. Alexandru
OZUNU



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSORU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IASI

Mulțumiri / Remerciements

*Mulțumesc Doamnei profesor universitar doctor inginer **Elena Bobu**, coordonatorul științific al acestei teze de doctorat, pentru încrederea, sprijinul, sfaturile, răbdarea și ajutorul acordat pe parcursul anilor de doctorat, contribuind astfel semnificativ la formarea mea profesională.*

*Je remercie le Docteur **Véronique Coma**, Maître de Conférences de l'E.N.S.C.B.P. Je voudrais témoigner toute ma reconnaissance pour m'avoir communiqué son optimisme et sa amitié, tout au long de mon stage a Bordeaux.*

*Je remercie également a d'autres membres de l'LCPO, particulièrement le Professeur **Bernard De Jeso** de m'avoir initié à la RMN basse résolution, et les collègues de l'LCPO (UMR 5629 CNRS).*

*Alese gânduri de mulțumire Domnului profesor **Jacques Desbrieres** pentru " Discussions fructueuses".*

*Profunde mulțumiri **cadrelor didactice și colegilor** din cadrul catedrei de „Polimeri Naturali și Sintetici” pentru sprijinul acordat.*

*Mulțumesc Domnului **Mihai Cristian Prisecaru** grantului acestor studii pentru încrederea acordată.*

*Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc **familiei și soției** mele pentru toată înțelegerea manifestată în decursul acestor ani.*

Mihail Lupei
Octombrie 2012

CUPRINS

1. Stadiul actual al cercetărilor privind sinteza unor aditivi multifuncționali pentru aplicații la fabricarea hârtiei	4
1. 1. Aspecte generale privind utilizarea aditivilor la fabricarea hârtiei	4
1.1.1. Clasificarea aditivilor chimici pentru fabricarea hârtiei	4
1.1.2. Tipuri de aditivi utilizați curent la fabricarea hârtiei	5
1.1.2.1. Aditivi de proces	5
1.1.2.2. Aditivi funcționali	7
1.1.2.3. Limitele aplicării aditivilor convenționali	12
1.2. Chitosanul	14
1.2.1. Aspecte generale	14
1.2.2. Materii prime și metode de obținere a chitosanului	16
1.2.2.1. Chitina – materia primă pentru obținerea chitosanului	16
1.2.2.2. Metode de obținere a chitosanului	18
1.2.3. Structura și caracterizarea chitosanului	22
1.2.3.1 Proprietăți fizico-chimice	23
1.2.3.2 Solubilitatea chitosanului și comportarea acestuia în soluții apoase	23
1.2.3.3 Proprietățile filmogene ale chitosanului	25
1.2.3.4. Bidegradabilitatea, biocompatibilitatea și bioactivitatea chitosanului	27
1.2.4. Modificarea chimică a chitosanului	32
1.2.5. Tipuri de reacții de modificare chimică a chitosanului	33
1.2.5.1. Reacții la gruparea amino: N - Derivați de chitosan	33
1.2.5.2. Reacții la grupele hidroxil: O-Derivați de chitosan	35
1.3. Potențialul de aplicare a derivaților de chitosan la fabricarea hârtiei	36
1.4. Concluzii	37
2. Obiectivele cercetării, materiale, metode și tehnici analitice	39
2. 1. Oportunitatea și obiectivele cercetării	39
2.1.1. Oportunitatea cercetării	39
2.1.2. Obiectivele cercetării	41
2. 2. Materiale, reactivi chimici și caracterizarea lor	42
2.2.1. Chitosan	42
2.2.2. Reactivi chimici	45
2.2.3. Materiale fibroase și pigmenți minerali	46
2.3. Metode și tehnici analitice de caracterizare a derivaților de chitosan	46
2.3.1. Spectroscopia în Infra-Roșu (FTIR)	46
2.3.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)	47
2.3.3. Analiza termogravimetrică (TGA - Thermogravimetric Analysis)	48
2.3.4. Cromatografia de excluziune sterică (HP-SEC)	48
2.3.5. Difrakția cu raze X (X-ray diffraction, XRD)	49
2.3.6. Determinarea unghiului de contact și a energiei libere de suprafață	49
2.3.6. Spectroscopia de masă	50
2.3.7. Evaluarea derivaților de chitosan pentru aplicații la fabricarea hârtiei	50
Teste de caracterizare a foilor de hârtie, înainte și după tratarea la suprafață	51
3. Studii privind interacțiunile apă–chitosan la nivel molecular	52
3.1. Importanța cunoașterii interacțiunilor apă – film de chitosan	52
3.2. Caracterizarea interacțiunilor apă–chitosan prin RMN relaxometry	53

3.2.1. Prepararea filmelor de chitosan	53
3.2.1. Obținerea spectrelor de relaxometrie RMN.....	53
3.2.3. Influența tipului de acid asupra interacțiunilor apă – film de chitosan	54
3.2.3.1. Filme chitosan-acid acetic	54
3.2.3.2. Filme chitosan-acid citric	56
3.2.3.3. Filme chitosan-acid lactic.....	57
3.2.4. Evaluarea comparativă a comportării față de apă a filmelor chitosan.....	58
3.2.4.1. Influența masei moleculare a chitosanului.....	58
3.2.4.1. Influența tipului de acid.....	58
3.2.4.3. Concluzii	59
3.3. Caracterul hidrofil/hidrofob și cristalinitatea filmelor de chitosan.....	60
3.3.1. Unghiul de contact și energia liberă de suprafață	60
3.3.2. Analiza de difracție cu radiații X (XRD).....	61
3.3.3. Unghiul de contact și indicii de cristalinitate	62
3.4. Concluzii.....	64
4. Sinteza și caracterizarea unor derivați de chitosan cu capacitate de hidrofobizare a hârtiei	66
4. 1. Oportunitatea studiului	66
4. 2. Modificarea chimică a chitosanului prin reacții de N-alchilare.....	67
4.2.1. Protocolul de sinteză a chitosanului N-alchilat	67
4.2.2. Caracterizarea derivaților de chitosan N-alchilat prin metode spectrofotometrice.....	69
4.2.2.1 Analiza FTIR a derivaților de chitosan N-alchilat.....	69
4.2.2.2. Analiza ¹ H-RMN a derivaților N-alchilați	70
4.2.2.3. Metodă de calcul a gradului de substituție din spectre FT-IR.....	72
4.2.2.4 Analiza spectroscopică de masă.....	73
4.2.3. Măsurarea densității de încărcare cationică.....	75
4.2.4. Comportarea reologică al soluțiilor de chitosan și N-alchil chitosan	75
4.2.4.1. Vâscozitatea soluțiilor de chitosan și N-alchil de chitosan	76
4.2.4.2. Punctului de gel al soluțiilor de chitosan și N-alchil chitosan.....	76
4.3. Testarea chitosanului alchilat pentru aplicații în domeniul papetar	79
4.3.1. Aplicații în masă – aditiv de hidrofobizare și îmbunătățire a rezistenței	79
4.3.2. Aplicații la suprafață–aditiv pentru hidrofobizare și îmbunătățire a rezistenței.....	81
4.4. Influența radicalului alchil și a gradului de substituție asupra capacității chitosanului alchilat de a dezvolta proprietăți de barieră hârtiei.....	83
4.4.1. Oportunitatea studiului	83
4.4.2. Obținerea și caracterizarea derivaților de chitosan alchilat	85
4.4.3. Evaluarea proprietăților de barieră ale derivaților de chitosan alchilat	86
4.4.3.1. Proprietățile de barieră ale hârtiei tratată cu soluții de polimer.....	86
4.5. Concluzii	90
5. Sinteza și caracterizarea unor derivați de chitosan cu densitate de sarcină mare pentru coagulare / floculare	92
5. 1. Oportunitatea studiului	92
5.2. Modificarea chimică a chitosanului prin reacții de cuaternizare	93
5.2.1. Protocolul de sinteză a chitosanului cuaternizat (CS-Q).....	93
5.2.2. Cracterizarea derivaților de chitosan cuaternizat prin metode spectrofotometrice	94
5.3 Aplicații ale chitosanului cuaternizat ca aditiv de coagulare/floculare	98
5.3.1. Oportunitatea studiului și condițiile experimentale.....	98
5.3.2. Eficiența de coagulare/floculare a derivaților de chitosan la tratarea apelor de proces în instalații de flotație cu aer dizolvat (DAF)	100

5.3.3 Evaluarea eficienței de coagulare/floculare a aditivilor prin metoda FBRM	104
5.4. Concluzii	107
6. Sinteza și caracterizarea unor derivați de chitosan cu proprietăți antimicrobiene	109
6. 1. Oportunitatea studiului	109
6.2. Modificarea chimică a chitosanului prin reacții de cianoetilare	110
6.2.1. Sinteza chitosanului cianoetilat (CNC)	110
6.2.1.1. Sinteza chitosanului cianoetilat în mediu eterogen-NaOH catalizator(CCN-1)	110
6.2.1.2. Sinteza chitosanului cianoetilat - via alcalizare (CNC-2).....	111
6. 2. Caracterizarea derivaților de chitosan cianoetilat.....	112
6.2.1. Analiza FTIR a a derivaților cianoetilați	112
6.2.2. Analiza 1H-RMN a chitosanului nativ și a derivaților cianoetilați	115
6.2.3. Analiza 13C-RMN a chitosanului nativ și a derivaților cianoetilați	116
6.2.4. Analiza termică a chitosanului și a derivaților cianoetilați.....	118
6.2.5. Evaluarea activității antimicrobiene a chitosanului și a derivaților cianoetilați	121
6.2.5.1 Evaluarea activității antimicrobiene pe filme lichide	122
6.2.5.2. Evaluarea activității antimicrobiene pe filme solide.....	124
6.3. Concluzii	126
7. Concluzii generale.....	128
7.1. Concluziile studiului de literatură.....	128
7. 2. Studiul interacțiunilor apă-chitosan	130
7.3. Derivați de chitosan N-alchilat	131
7.3.1. Sintează și caracterizarea derivaților de chitosan alchilat	131
7.3.2. Evaluarea derivaților de chitosan alchilat pentru aplicații la fabricarea hârtiei.....	132
7.4. Derivați de chitosan cuaternizat.....	134
7.4.1. Sintează și caracterizarea derivaților de chitosan cuaternizat	134
7.4.2. Evaluarea derivaților de chitosan cuaternizat ca aditivi la fabricarea hârtiei	134
7.5. Derivați de chitosan cianoetilat	135
7.5.1. Sintează și caracterizarea derivaților de chitosan cianoetilat	135
7.6.2. Evaluarea activității antimicrobiene a derivaților cianoetilați	136
Bibliografie	138
LISTA LUCRĂRILOR REALIZATE ÎN PERIOADA 2009-2012.....	152

Introducere

Oportunitatea cercetării: Schimbările globale în tehnologia de fabricare a hârtiei sunt impuse de cerințele pentru inovare, utilizarea eficientă a resurselor, reducerea impactului asupra mediului și creșterea competitivității la nivel regional și global. Aditivii chimici joacă un rol important în aceste schimbări și este de așteptat ca rolul lor să crească în viitor, deoarece: oferă soluții la problemele curente, reprezintă un domeniu de inovare și dezvoltare și pot să aducă profit fără investiții directe de capital.

Aditivii sunt substanțe chimice, cele mai multe de tip polimer, care se utilizează la fabricarea hârtiei și cartonului în scopul producerii unor efecte dorite asupra proprietăților produsului și/sau asupra proceselor de fabricație, precum și pentru a dezvolta produse noi. În prezent, mașinile de fabricat hârtie utilizează simultan un număr mare de aditivi chimici și prognoza în domeniu indică o tendință de creștere semnificativă a consumului de chimicale în acest sector industrial. Această tendință de utilizare extensivă și intensivă a aditivilor chimici a condus la două categorii de probleme noi cu care se confruntă producătorii de hârtie și carton: *scăderea eficienței aditivilor chimici datorită interacțiunilor asinergetice* ce apar la utilizarea simultană a unui număr mare de chimicale cu funcții specifice; *generarea unor probleme de mediu* asociate cu utilizarea chimicalelor de sinteză așa cum sunt consumul de resurse fosile, biodegradabilitatea redusă, reducerea potențialului de reciclare al produselor din hârtie și carton, toxicitatea unor aditivi (ex. biocizii), ș.a.

Pe de altă parte, s-a demonstrat faptul că dacă s-ar elimina aditivii chimici din sistemele de fabricare a hârtiei, impactul asupra mediului nu se reduce, ci dimpotrivă emisiile poluante și consumurile specifice de materii prime și energie ar crește considerabil, iar competitivitatea ar fi compromisă. În acest context, una din marile provocări pentru eficientizarea proceselor și îmbunătățirea profilului ecologic al produselor papetare este dezvoltarea unor noi tipuri de aditivi, care să elimine limitările aditivilor convenționali, să se bazeze pe resurse regenerabile, și să aibă caracter multifuncțional pentru a permite reducerea numărului de chimicale utilizate simultan.

Obiectivele cercetării

Studiul de literatură concluzionează clar că *chitosanul* reprezintă o alternativă atractivă în perspectiva dezvoltării unei noi clase de aditivi pentru fabricarea hârtiei și cartonului, deoarece este obținut din resurse regenerabile, este biodegradabil, biocompatibil, netoxic și bioactiv. Aceste particularități îi conferă chitosanului un imens potențial de aplicare ca bio-aditiv cu funcționalitate multiplă la fabricarea hârtiei. În baza acestor considerații teoretice s-au stabilit obiectivele cercetărilor.

Obiectivul general: Modificarea chimică a chitosanului în scopul obținerii unor derivați cu proprietăți specifice de hidrofobizare, coagulare/floculare și antimicrobiene, care prin multifuncționalitatea lor - caracter cationic, proprietăți filmogene, potențial de a forma legături de hidrogen - să permită reducerea numărului de chimicale utilizate simultan și astfel, simplificarea chimismului proceselor de la fabricarea hârtiei.

Obiectivele derivate: ◦ Studiul interacțiunilor apă-chitosan, la nivel molecular, în scopul cunoașterii și înțelegerii factorilor care le influențează pentru identificarea metodelor de modificare a chitosanului și de obținere a derivaților de chitosan hidrofobizat; ◦ Dezvoltarea unor metode de sinteză și caracterizare a derivaților de chitosan hidrofobizat chitosan N-achilat; ◦ Dezvoltarea unor metode de sinteză și caracterizare a derivaților de chitosan cu proprietăți antimicrobiene: cianoetil chitosan și chitosan cuaternizat; ◦ Testarea în laborator a derivaților de chitosan sintetizați pentru diferite aplicații la fabricarea hârtiei și cartonului.

Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat constă din două părți: prima parte de documentare privind rolul aditivilor chimici și fundamentarea teoretică a posibilităților de modificare chimică a chitosanului (Capitolul 1); partea experimentală, interpretarea datelor experimentale originale obținute în sinteza, caracterizarea și testarea derivaților de chitosan obținuți pentru aplicații specifice la fabricarea hârtiei și concluziile generale (Capitolele 2-7).

Capitolul 1: “Stadiul actual al cercetărilor privind sinteza unor aditivi multifuncționali pentru aplicații la fabricarea hârtiei” sintetizează informațiile din literatura de specialitate, necesare fundamentării oportunității studiilor și planificării programului experimental pentru realizarea lor. În prima parte a studiului de literatură sunt analizate succint tipurile de aditivi chimici și rolul lor în diferite procese de fabricație a hârtiei precum și limitele utilizării eficiente a acestora. În partea a doua a sintezei de literatură sunt documentate metodele de obținere, proprietățile și posibilitățile de modificare chimică a chitosanului. În finalul acestui capitol se concluzionează că chitosanul poate fi modificat chimic pentru a a obține derivați cu potențial de aplicare ca bio-aditiv cu funcționalitate multiplă la fabricarea hârtiei, așa cum ar fi: polielectrolit cationic; aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență; aditiv pentru controlul și combaterea formării depunerilor microbiene și a depunerilor mixte în circuitul mașinii de fabricat hârtie; aditiv pentru dezvoltarea proprietăților de barieră ale ambalajelor din hârtie și carton pentru produse alimentare și nu numai.

Capitolul 2: “Obiectivele cercetării, materiale, metode și tehnici analitice” argumentează oportunitatea cercetării, definește obiectivele studiilor din teza de doctorat și descrie principalele materiale, metode și tehnici de lucru aplicate în partea experimentală a lucrării. În cea de-a doua parte a acestui capitol sunt prezentate materialele și tehnicile experimentale utilizate în cadrul studiilor de laborator. Investigațiile din prezenta teză de doctorat s-au efectuat în trei locații: - Laboratoarele Departamentului Polimeri Naturali și Sintetici din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași; - Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Universitatea Bordeaux1, Franța; - Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.

Capitolul 3: “Studii privind interacțiunile apă–chitosan la nivel molecular” are ca scop obținerea de informații pentru fundamentarea științifică a metodei de sinteză a derivaților de chitosan cu proprietăți hidrofobe, ce pot fi utilizați în domeniul papetar. Interacțiunile apă–chitosan s-au studiat prin aplicarea tehnicii de relaxometrie RMN, care a fost complementată cu măsurători ale unghiului de contact și ale energiei libere de suprafață, și prin analiza de difracție cu raze X. Prin aceste metode s-a evaluat influența masei moleculare a chitosanului și a tipului de solvent acid utilizat asupra interacțiunilor filmelor de chitosan cu apa.

Capitolul 4: “Sinteză și caracterizarea unor derivați de chitosan cu capacitate de hidrofobizare a hârtiei” are ca obiectiv obținerea și caracterizarea unor aditivi pe bază de chitosan care să poată înlocui aditivii convenționali utilizați la hidrofobizarea în masă sau la suprafață a hârtiei. Studiul include o investigație completă care începe prin stabilirea protocolului de sinteză a derivaților de chitosan alchilat prin reacția de aminare reductivă, caracterizarea derivaților sintetizați (metode spectrofotometrice FT-IR, ^1H -RMN, MS; comportarea reologică a soluțiilor de chitosan alchilat, comparativ cu chitosanul nemodificat) și testarea derivaților obținuți pentru aplicații în masă și la suprafața hârtiei.

Capitolul 5: “Sinteză și caracterizarea unor derivați de chitosan cu densitate de sarcină mare pentru coagulare / floculare” are ca obiectiv obținerea unor derivați de chitosan, solubili în apă, cu densitate cationică mare și independentă de pH pentru aplicații la fabricarea hârtiei ca aditivi de coagulare/floclare. Studiul include protocolul de sinteză a derivaților de chitosan cuaternar printr-o reacție de substituție nucleofilă dintre chitosan și o sare cuaternară de amoniu, caracterizarea derivaților obținuți prin metode spectrofotometrice (FTIR, ^1H -RMN și ^{13}C -RMN) și testarea acestor derivați ca aditivi de coagulare / floclare în tratarea apelor de proces de la fabricarea hârtiei.

Capitolul 6: “Sinteza și caracterizarea unor derivați de chitosan cu proprietăți antimicrobiene” are ca obiectiv obținerea și caracterizarea unor derivați de chitosan cianoetilati cu proprietăți antimicrobiene și antifungice, care să poată fi utilizați ca agent de biocidare în domeniul papetar. Derivații de chitosan cianoetilati au fost caracterizați prin metode spectrofotometrice (FTIR, ^1H -RMN și ^{13}C -RMN) iar testarea activității biologice a produșilor s-a făcut pentru culturi de bacterii gram-negative (*Salmonella Typhimurium*) și respectiv, gram-pozitive (*Listeria Innocula*), atât pe filme solide cât și pe filme lichide.

Capitolul 7 sintetizează concluziile generale ale cercetării cu referire la fiecare studiu din teza de doctorat. Concluziile evidențiază oportunitatea cercetărilor efectuate, eficiența metodelor și tehnicilor de investigație utilizate și principalele contribuții originale la dezvoltarea unor bioaditivi pentru aplicații la fabricarea hârtiei.

Referințele bibliografice consultate pe parcursul studiilor efectuate încheie lucrarea.

Rezultatele obținute pe parcursul acestei teze de doctorat au fost valorificate prin: publicarea sau trimiterea spre publicare a 8 lucrări științifice, dintre care 3 în reviste cotate ISI (2 în curs de publicare), 3 în reviste CNCSIS și 2 în volumele manifestări științifice naționale; 6 comunicări la manifestări științifice, din care 2 naționale și 4 internaționale.

Teza de doctorat este structurată pe 7 capitole, însumează 155 de pagini și conține 25 tabele, 92 figuri și 231 de citări bibliografice. Rezumatul tezei de doctorat prezintă selectiv rezultatele studiilor experimentale, respectând denumirile capitolelor, numerotarea figurilor, tabelelor și referințele bibliografice din teză

3. Studii privind interacțiunile apă–chitosan la nivel molecular

3.1. Importanța cunoașterii interacțiunilor apă – film de chitosan

Aplicațiile filmelor de chitosan în domenii precum eco-ambalaje pentru produse alimentare, protecția și conservarea fructelor și legumelor au fost raportate în multe studii, demonstrându-se eficiența acestora (Morillon et al., 2000; Arvanitoyannis et al., 1998). Filmele de chitosan pot fi obținute prin deshidratarea treptată a soluțiilor de chitosan, care se prepară în mediu slab acid, utilizând diferiți acizi organici (Arvanitoyannis et al., 1998; Guilbert et al., 1995; Samuels et al., 1981). Prin urmare, conținutul de apă și stările de agregare ale apei sunt parametri importanți ce influențează direct proprietățile fizico-chimice ale filmelor de chitosan și respectiv, aplicațiile lor ulterioare în care intervin interacțiuni cu apa sau vapori de apă (Guilbert et al., 1997).

Obiectivul general al studiului este de a evalua influența masei moleculare a chitosanului și a tipului de acid utilizat la dizolvare asupra interacțiunilor dintre filmele de chitosan și apă.

Obiectivul specific al studiului este de a obține informații care să constituie premiza științifică pentru dezvoltarea unei metode de sinteză a unor derivați de chitosan cu proprietăți hidrofobe, ce pot fi utilizați în domeniul papetar.

Interacțiunile apă–filme de chitosan s-au studiat prin aplicarea tehnicii de relaxometrie RMN și au fost completate cu măsurători ale unghiului de contact și ale energiei libere de suprafață, precum și prin difractometrie de radiații X.

3.2. Caracterizarea interacțiunilor apă-chitosan prin RMN relaxometry

3.2.1. Prepararea filmelor de chitosan

Selectarea probelor de chitosan. Unul dintre obiectivele acestui studiu este de a analiza influența masei moleculare a chitosanului asupra interacțiunilor apă-chitosan. În acest sens, a fost necesară selectarea unor probe de chitosan cu masă moleculară diferită (Mw), dar cu

aproximativ aceeași valoare a gradului de acetilare (DA). Probele de chitosan au fost alese în urma analizelor de spectroscopie FTIR și HP-SEC efectuate pe un număr de 10 probe de chitosan. Caracteristicile probelor de chitosan selectate pentru acest studiu sunt prezentate în Tabelul 8.

Tabelul 8: Caracteristicile probelor de chitosan

Proba	¹⁾ DA (%)	²⁾ M _w ×10 ⁻⁴ g/mol	³⁾ M _n ×10 ⁻⁴ (g/mol)
CLMw	15	4.12	1.93
CMMw	16	12.82	7.99
CHMw	15	18.81	8.43

¹⁾ DA – gradul de acetilare; ²⁾ M_w – masa moleculară medie; ³⁾ M_n – masa medie numerică.

Prepararea filmelor de chitosan. Soluțiile de chitosan (1% (w/w)) au fost obținute prin dizolvarea chitosanului în soluții acide (acid acetic, lactic sau citric) cu concentrația de 2% (w/w), la temperatura de 60 °C. După agitare timp de 6 h, soluția a fost degazată la vid și turnată într-un vas Petri din polietilenă (diametrul 9,0 cm), menținut la temperatură și umiditate relativă timp de 36 h pentru deshidratare. Premergător analizei de relaxometrie RMN, probele au fost condiționate timp de 5 zile într-o atmosferă controlată la temperatură constantă T = 25 ± 1 °C și la patru nivele diferite ale umidității relative (HR): HR 50 ± 1%; 60 ± 1%; 70 ± 1%; și 80 ± 1%.

3.2.1. Obținerea spectrelor de relaxometrie RMN

În acest studiu, spectrele de relaxometrie RMN au fost obținute pe un aparat de tipul *Bruker Minispec PC 120*, la 200 de ecouri, cu 100 de scanări și un timp de întârziere de 5 secunde. Timpii de relaxare (T₂) au fost determinați prin descompunerea ecoului de spin ce rezultă dintr-o secvență de impulsuri de tipul Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). Secvența CPMG permite caracterizarea protonilor din materiale prin determinarea timpului de relaxare spin-spin - T₂ (Le Boltan et al., 1997). Rezultatele analizei de relaxometrie RMN au fost validate prin reprezentarea grafică a intensității ecoului în funcție de timpul de relaxare. Programul de calcul CONTIN (Provencher et al., 1982) a fost utilizat pentru descompunerea situațiilor de magnetizare, în scopul de a obține o distribuție corectă a timpilor de relaxare și evitarea unor valori eronate.

3.2.3. Influența tipului de acid asupra interacțiunilor apă – film de chitosan

3.2.3.1. Filme chitosan-acid acetic

La valori ale umidității relative (HR) de 50% până la 70%, spectrele prezintă un pic unic la T₂ = 0,068 ms (Fig. 24a, 24b, 24c). Acestui pic îi pot fi atribuite primele straturi de apă strâns legate de lanțurile de polimer, în care moleculele de apă interacționează cu grupele funcționale ale lanțului polimer prin legături de hidrogen, electrostatice și van der Waals. Se remarcă faptul că la umiditate relativă ridicată (80%) crește capacitatea de sorbție a apei, astfel că noile molecule de apă sunt din ce în ce mai depărtate de macromoleculă, conducând la umflarea filmului. Această umflare locală din structura filmului, este reflectată de cel de al doilea pic din spectrele RMN. Chitosanul cu masă moleculară mare formează rețele mult mai voluminoase, cu capacitatea de umflare mai mare, ceea ce ar putea explica creșterea valorilor T₂ odată cu mărirea masei moleculare a chitosanului.

3.2.3.2. Filme chitosan-acid citric

Spectrele RMN de joasă rezoluție ale filmelor de chitosan preparate cu acid citric prezintă un comportament diferit față de cele preparate cu acid acetic. La valoarea de HR = 50%

(Figura 25a) spectrele prezintă un singur pic, iar valorile T_2 cresc odată cu creșterea masei moleculare a chitosanului (0.18 ms-CLMw, 0.22 ms-CMMw, 0.35 ms-CHMw). Acest fapt arată că în intervalul dintre 50% și 60% RH (Fig.25a-b) are loc o tranziție între forma uscată și cea hidratată a filmelor de chitosan, când o parte din cantitatea de apă trece într-o altă stare, denumită în literatură ”apă intermediară” (Shapiro., 2011).

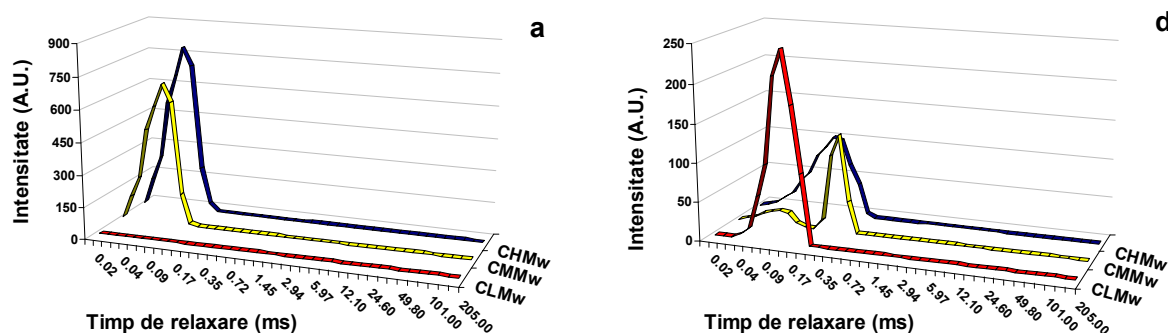


Figura 24: Spectrele timpilor de relaxare spin-spin (T_2) pentru filmele preparate cu acid acetic și chitosan de masă moleculară diferită (CLMw, CMMw, CHMw), condiționate la diferite valori ale HR : a-50; b- 60; c 70; d-80.

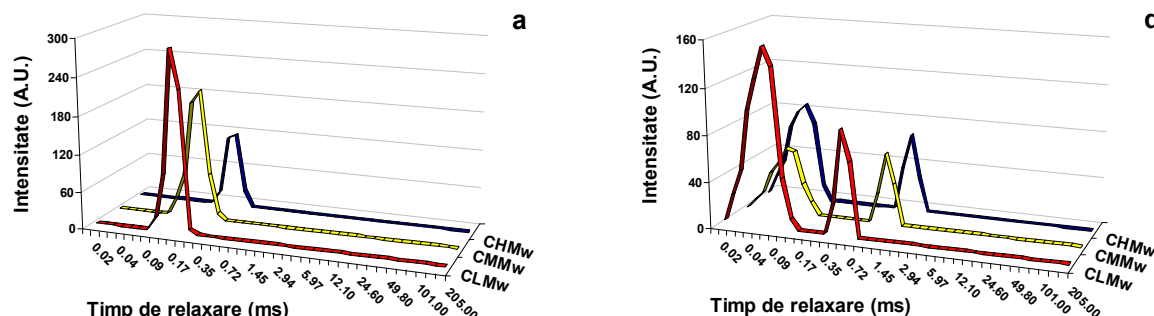


Figura 25: Spectrele timpilor de relaxare spin-spin (T_2) a filmelor de chitosan preparate cu acid citric la diferite umidități relative (HR %): a-50; b- 60; c 70; d-80.

3.2.3.3. Filme chitosan-acid lactic

Al doilea pic, care este specific pentru apa ”intermediară”, apare la valori ale timpului de relaxare T_2 care cresc de la 0.44 ms la 0.7 ms, în funcție de masa moleculară a chitosanului. Cel de al treilea pic, observat la valori mari ale umidității relative (Fig. 26b-d), ar putea indica faptul că filmul ajunge la echilibru de tranziție între ”filmul hidratat” și faza de gel, fenomen care poate fi descris extinderea procesului de umflare locală.

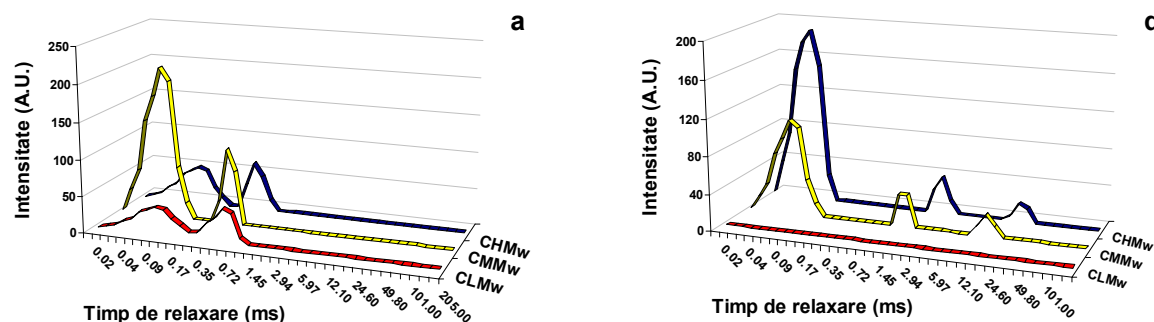


Figura 26: Spectrele timpilor de relaxare spin-spin (T_2) a filmelor de chitosan preparate cu acid lactic la diferite umidități relative (HR %): a-50; b- 60; c 70; d-80.

Valorile parametrului T_2 , corespunzătoare celui de al treilea pic, variază proporțional cu masa moleculară a chitosanului și cu umiditatea relativă de condiționare: la 60% HR, T_2 crește de la 1.45 la 2.32 ms; la 70% HR, T_2 crește de la 3.7 la 4.7 ms; la 80% HR, T_2 crește de la 15.3 ms pentru CMMw la valoarea de 24.6 pentru CHMw. Diferența mică între valorile T_2 ale pic-urilor 2 și 3 la valoarea de 60% HR (Fig.26b) și valorile ce cresc treptat în cazul celui de al treilea pic (fig. 26c și 26d) indică o fază de tranziție între etapa de apă "intermediară" și apa "liberă".

3.2.4. Evaluarea comparativă a comportării față de apă a filmelor chitosan

3.2.4.1. Influența masei moleculare a chitosanului

Masa moleculară ar putea influența comportamentul complexului chitosan-acid prin capacitatea lanțurilor de polimer de a se orienta și stabili legături inter- și intra-moleculare, care conduc la formarea unor rețele tridimensionale complexe. Chitosanul cu masă moleculară mică (CLMw) formează rețele mai compacte, cu o capacitate mai mică de a absorbi și reține apa în interiorul porilor rețelei. Această structură poate apare datorită lungimii mici a lanțurilor și polidispersității reduse, care permite o distribuție aleatoare, fără orientare preferențială a lanțurilor în rețea. Chitosanul cu masă moleculară mare (CHMw) poate conduce la filme cu structură voluminoasă și în același timp cu un anumit grad de orientare a lanțurilor macromoleculare, ce permite stabilirea de legături inter- și intra-moleculare. Astfel de rețele vor conține pori relativ mari, care facilitează migrarea moleculelor de apă în interiorul rețelei (Gronwald et al., 2002). La umidități mai mari, o astfel de structură ar putea duce la o umflarea micro-porilor din rețeaua polimerului și creșterea volumului interior (cazul CMMw și CHMw), fără să se atingă starea de gel ca în cazul chitosanului de masă moleculară mare.

3.2.4.1. Influența tipului de acid

Filmele ce conțin molecule de acid acetic prezintă o structură compactă, care limitează viteza de penetrare a apei și la valori ale HR sub 80% conțin doar apă strâns legată. Filmele preparate cu acid citric și în special, filmele cu acid lactic, au o viteză de sorbție a apei mai mare, chiar la valori mai mici ale HR. Aceste efecte sunt demonstrate de valorile pic-urilor caracteristice ale timpului de relaxare T_2 pentru "apa intermediară". Mai mult de atât, o caracteristică aparte apare în cazul filmelor de acid lactic unde se înregistrează un comportament specific hidrogelurilor la valori de peste 80% umiditate relativă.

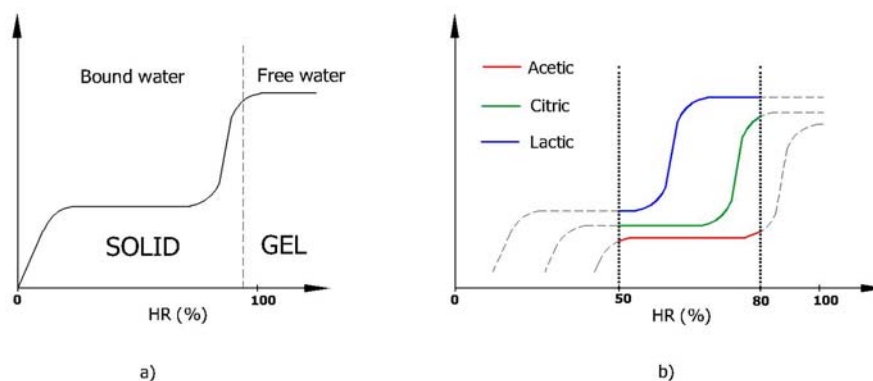


Figura 27 (Lupei et al, 2012): Reprezentarea schematică a izotermei de sorbție a apei pentru chitosan (a) și a izotermelor simulate pentru filmele de chitosan preparate cu diferiți acizi (b)

Se poate concluziona faptul că diferențele dintre comportarea filmelor studiate se datorează în întregime proprietăților intrinseci ale moleculelor de acid:

Acidul acetic: deoarece molecula de acetat este relativ simplă, acest complex are capacitatea de a forma legături de hidrogen suplimentare inter-moleculare, creând astfel rețele polimorfe, care au nevoie de o cantitate mare de apă pentru a fi destabilizate.

Acid citric: datorita conformației sterice ale moleculelor de acid citric și a ionilor citrat, filmele chitosan-acid citric sunt organizate într-o rețea spațioasă, cu pori mari, care îi conferă o mare capacitate de a interacționa cu apa "intermediară" în intervalul 50% - 80 % HR.

Acidul lactic: atomul de carbon chiral din molecula de acid lactic și prezența unei grupări hidroxil suplimentare conduce la formarea unor rețele cu eterogenitate mare chitosan/acid, care necesită o lungă perioadă de timp pentru a se stabiliza. Timpul de relaxare scurt pentru tranziția solid-gel, în cazul filmelor de chitosan-acid lactic demonstrează că aceste filme sunt sensibile și se destabilizează la variații mici ale factorilor de mediu, cum ar fi umiditatea și temperatura.

3.3. Caracterul hidrofil/hidrofob și cristalinitatea filmelor de chitosan

Având în vedere că orientarea lanțurilor macromoleculare și capacitatea de a forma structuri polimorfe sunt reflectate de prezența zonelor cristaline și de indicele de cristalinitate, s-a considerat util ca studiul de relaxometrie RMN să fie completat cu noi informații privind proprietățile superficiale ale filmelor de chitosan - unghiul de contact și energia liberă de suprafață, și organizarea structurală a filmului - indicele de cristalinitate.

3.3.1. Unghiul de contact și energia liberă de suprafață

Caracterul polar/nepolar și energia liberă de suprafață a filmului de chitosan/acid influențează mecanismul și rata de sorbție a apei. Evaluarea acestor caracteristici s-a realizat prin măsurarea unghiului de contact și a energiei libere de suprafață, aplicând metoda *Owens and Wendt* (Zajicet al., 1990; Benaliet al., 2009). Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 9.

Tablul 9: Unghiul de contact și energia liberă de suprafață a filmelor de chitosan

Proba	Unghiul de contact θ°			Energia liberă de suprafață γ_s (mN/m)		
	Diiodo- metan	Apa	Etilen glicol	γ_s^{LW}	γ_s^P	γ_s
CLMw-A	55.6±0.4	96.5±0.5	54.5±0.5	31.1	0.8	31.9
CHMw -C	54±0.6	60±1	26.5±0.6	32.4	15.4	47.8
CMMw-L	61±0.5	95.5±0.9	61.5±0.6	28.0	1.3	29.3
CLMw-A	56.5±1	62.5±0.8	58.5±0.4	31.1	14.4	45.5
CHMw -C	62.5±0.6	88.5±0.8	42.5±0.9	27.0	3.5	30.5
CMMw-L	60±0.8	102±0.7	79.5±0.9	28.8	0.3	29.1
CLMw-A	62±1	69.5±0.5	65±0.7	27.3	12.0	39.3
CHMw -C	59±0.8	101±0.9	15±0.5	29.1	0.4	29.5
CMMw-L	55±0.5	93.5±0.5	46±0.8	31.4	1.2	32.6

Se constată că nu există o corelație directă între compoziția și proprietățile superficiale ale filmelor. Mai mult de atât, nu există o logică prin care componenta polară și componenta nonpolară să explice rezultatele anterioare din analiza spectrelor de relaxometrie RMN. Totuși, se observă că în toate cazurile, componenta nonpolară are o proporție mai mare, ceea ce conduce la presupunerea că în complexul chitosan-acid, grupele polare sunt orientate preponderent spre interiorul filmului și probabil majoritatea acestora sunt angajate în legături inter- și intra-moleculare. Astfel, se poate aprecia că procesul de sorbție a apei a filmelor de chitosan este

precedat de fizico-sorbția moleculelor de apă la suprafața filmelor, respectiv umplerea porilor de la suprafață.

3.3.2. Analiza de difracție cu radiații X (XRD)

Rezultatele analizelor XRD (Tabelul 10) ale filmelor chitosan-acid arată că toate filmele studiate sunt caracterizate printr-un sistem triclinic bifazic și prin mărime diferită a celulei cristaline, care depinde de tipul de acid și masa moleculară a chitosanului.

Tabelul 10: Parametrii celulei cristalografice a filmelor de chitosan

Proba	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Vcelulă [Å ³]	Ic
CLMw-A	-	-	-	-	-	-	-	amorf
CMMw-A	7.24	13.22	20.24	81.47	70.44	55.48	1501.75	≈13
CHMw -A	8.69	12.24	19.33	66.55	71.80	121.17	1211.85	≈15
CLMw-C	3.32	10.42	10.57	90.56	95.05	73.12	348.44	≈14
CMMw-C	6.28	11.48	9.92	76.37	84.77	46.44	500.96	≈17
CHMw -C	10.01	11.50	17.74	113.44	54.02	71.80	1027.29	≈9
CLMw-L	6.59	7.06	24.15	65.97	72.57	65.26	920.46	≈11
CMMw-L	7.24	14.82	12.96	86.13	100.72	48.07	981.55	≈10
CHMw -L	8.44	11.26	21.88	51.52	118.75	79.23	1006.83	≈12

Practic toate filmele de chitosan prezintă un polimorfism moderat. Picurile din difractograme, care nu sunt specifice chitosanului (planurile cristalografice pentru forma cristalină hidratată cu unghiurile de $2\theta=19.1$ și 21.12°) pot fi atribuite excesului de acid cristalizat și înglobat în rețelele de polimer (Krikorian et al., 2003). Spectrul de difracție a probelor cu acid citric prezintă o anomalie specifică în intervalul $2\theta = 28-40^\circ$. Acest lucru este datorat difracției cristalelor de acid monohidrat la $2\theta = 32^\circ$ (Bhagwat et al., 2003) și posibil formelor di- și tri-hidrat ale acidului citric sau forma de mono-, di- și tri-citrat.

3.3.3. Unghiul de contact și indicele de cristalinitate

Reprezentările grafice ale unghiului de contact și ale indicelui de cristalinitate corespunzătoare complexilor chitosan-acid, în funcție de masa moleculară a chitosanului permit anumite explicații ale mecanismelor de interacțiune film-apă, rezultate din analiza spectrelor de reflexometrie RMN, și anume:

Complexul chitosan-acid acetic are capacitate mare de a forma legături de hidrogen inter-moleculare, datorită faptului că molecula acetat este simplă și nu produce împiedicări sterice. Aceasta conduce la formarea unor rețele polimorfe, care necesită o cantitate mare de apă pentru a fi destabilizate. Valoarea mare a unghiului de contact și lipsa zonelor cristaline în cazul complexului cu chitosan de masă moleculară mică (CLMw) confirmă o structură compactă și cu porozitate mică a filmului, care a fost presupusă în urma analizei de relaxometrie RMN.

Complexul chitosan-acid citric formează filme cu structuri organizate în rețele voluminoase, cu pori largi, care rezultă datorită conformației sterice a ionului citratat. Astfel de structuri au capacitate mare de a lega “apa intermediară” în domeniul de 50% - 80% umiditate relativă. În cazul acestor filme, unghiul de contact crește și cristalinitatea nu este influențată semnificativ de masa moleculară a chitosanului.

Complexul chitosan–acid lactic formează filme cu eterogenitate mare care se stabilizează greu în interacțiunile cu apa. Neuniformitatea și eterogenitatea mărită poate fi atribuită conformației asimetrice a moleculei acidului lactic. Figurile 30-32 arată că, atât unghiul de contact, cât și indicele de cristalinitate au valori relativ mari care nu sunt influențate de masa moleculară a chitosanului.

3.4. Concluzii

Analiza spectrelor de relaxometrie RMN a evidențiat o influență slabă a masei moleculare a chitosanului asupra interacțiunilor film/apă. Câteva diferențe apar numai între chitosanul cu masă moleculară mică și cei cu masă moleculară medie și mare. Filmele pe bază de chitosan cu masă moleculară mică își pierd starea solidă devenind geluri la creșterea umidității relative, fenomen care nu este semnificativ pentru chitosanul de masă moleculară medie și mare.

Spre deosebire de masa moleculară a chitosanului, tipul de acid utilizat pentru a obține filmele are un impact mare asupra comportamentului filmelor în procesele de sorbție a apei:

Filmele cu molecule de acetat au capacitatea de a forma legături de hidrogen suplimentare inter-lanț și de a crea rețele polimorfe cu rata scăzută de absorbție a apei, care prezintă un timp de relaxare (T_2) mic și necesită o umiditate relativă ridicată ($\geq 80\%$) pentru destabilizare.

Datorita conformației sterice a acidul citric și a ionilor citrat, filme chitosan/acid citric sunt organizate în rețele spațioase, cu pori mari, care îi conferă capacitate mare de a îngloba apa "intermediară" în intervalul de umiditate relativă 50%-80%, care sunt caracterizate de timpi de relaxare cu valori medii necesitând o cantitatea mai mică de apă pentru a face tranziția solid-gel.

Conformație asimetrică a moleculei de acid lactic și prezența unei grupări hidroxil suplimentare conduce la obținerea unor filme chitosan/acid lactic cu eterogenitate mare, ce poate îngloba o cantitate mare de apă.

În intervalul de 50% - 80% HR, stabilitatea filmelor de chitosan scade în funcție de tipul de acid, în următoarea ordine: acetic > citric > lactic. Această ordine reflectă capacitatea complexilor chitosan/acid de a absorbi apa "intermediară", apă care conduce în final la starea de gel a filmelor.

Valorile unghiului de contact față de apă și a indicelui de cristalinitate au confirmat în mare parte rezultatele studiului de relaxometrie RMN, evidențiind faptul că mecanismele de interacțiune apă-complex chitosan/acid sunt influențate dominant de tipul de acid.

4. Sinteza și caracterizarea unor derivați de chitosan cu capacitate de hidrofobizare a hârtiei

4. 1. Oportunitatea studiului

În prezent, nu există studii care consideră posibilitatea de modificare a chitosanului prin alchilare în scopul dezvoltării unor aditivi de hidrofobizare a hârtiei. Sinteza unor derivați de alchil-chitosan pentru aplicații în masă și/sau la suprafața hârtiei prezintă interes, nu numai sub aspectul substituției parțiale sau totale a unor agenți de hidrofobizare care se obțin din resurse fosile, dar și sub aspectul dezvoltării unor aditivi care pot avea funcții multiple în fabricarea hârtiei (Bobu et al, 2010). Substituția parțială sau totală a acestor compuși cu derivați alchil-chitosan cationici poate contribui, nu numai la o retenție eficientă a agentului de hidrofobizare, dar și la îmbunătățirea caracteristicilor de rezistență a hârtiei. În plus, alchil-chitosanul cationic ar putea înlocui și polielectrolitii cationici de tip polimer sintetic (PDADMAC, PEI, etc.) care sunt utilizați pentru controlul proceselor de coagulare-floculare din partea umedă a mașinii de fabricat hârtie.

4. 2. Modificarea chimică a chitosanului prin reacții de N-alchilare

Conceptul acestui studiu a constat în: stabilirea unui protocol de sinteză a chitosanului N-alchilat, care să fie fezabil și reproductibil; stabilirea metodelor de caracterizare a derivaților de chitosan alchilat; sinteza și caracterizarea unor derivați de chitosan alchilat cu grupe alchil de diferite lungimi (număr de grupe $-CH_2$) și cu diferite grade de substituție; testarea în laborator a derivaților de chitosan alchilat pentru aplicații potențiale la fabricarea hârtiei.

4.2.1. Protocolul de sinteză a chitosanului N-alchilat

Metoda de sinteză a derivaților de N-alchil chitosan a fost stabilită plecând de la cea stabilită cu mulți ani în urmă de Yalpani (Yalpani, 1984) și modificată de Rinaudo (Rinaudo, 2006). Pe lângă informațiile din aceste studii, la stabilirea protocolului final, s-au utilizat informații obținute indirect (Desbrieres, 2002) și direct de la profesorul Jacques Desbrieres. În esență, metoda constă în grefarea lanțurilor alchil pe lanțurile macromoleculare ale chitosanului. Procesul de sinteză implică reacția de echilibru dintre o aldehydă și gruparea amino- a chitosanului, în mediu acid, când se formează o bază Schiff, urmată de o reacție de reducere cantitativă cu cianoborohidru de sodiu.

4.2.2.1 Analiza FTIR a derivaților de chitosan N-alchilat

Spectroscopia în Infraroșu este una din tehnicile analitice utilizate frecvent pentru studiul chitosanului. Figura 35 prezintă spectrele derivatului alchilat obținut cu octanal (radical alchil – C_8) și a chitosanului nativ. Spectrul chitosanului nativ prezintă pic-uri caracteristice structurii polizaharidelor la valorile 898 cm^{-1} și 1154 cm^{-1} , și un pic de intensitate mare, caracteristic grupelor amino în jurul valorii de la 1575 cm^{-1} (Desbrieres., 2001).

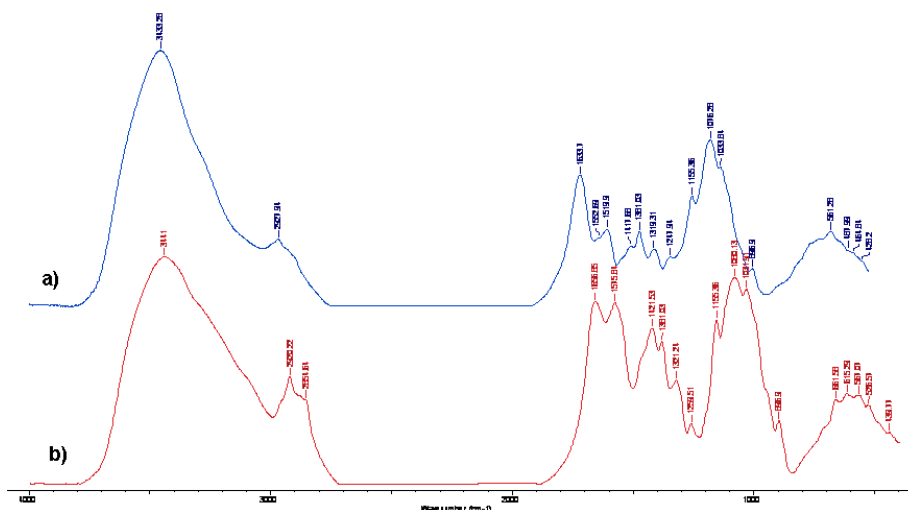


Figura 35: Spectrul FT-IR al chitosanului (a) și N-CS (b)

4.2.2.2. Analiza ^1H -RMN a derivaților N-alchilați

Spectrul ^1H -NMR al derivatului N-alchil chitosan (Fig. 36) prezintă picuri cu intensități relativ mai mari în intervalul 0,7-1,5 ppm, caracteristice pentru grupele metil ($-CH_3$) și metilen ($-CH_2-$) grefate pe lanțul polimerului în urma reacției de aminare reductivă. Picurile de la 1,3 ppm sunt atribuite atomilor de hidrogen metilenici ($-CH_2-$), în timp ce picul de la valoarea de 0,9 ppm corespunde protonilor din grupele metil ce aparțin lanțului alifatic.

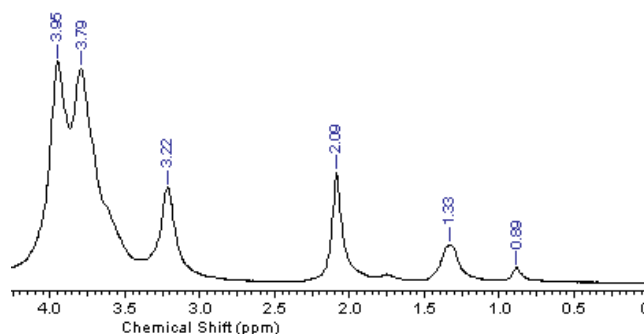


Figura 36: Spectrul ^1H -RMN al derivatului de chitosan N-alchilat ($-\text{C}_8$)

4.2.2.3. Metodă de calcul a gradului de substituție din spectre FT-IR

Metoda curentă de determinare a indicelui de substituție a derivaților de chitosan se bazează pe analiza spectrelor ^1H -RMN ale chitosanului nativ și respectiv, ale derivatului alchilat (sau alt tip de derivat) și aplicarea relației de calcul propusă de Onesippe și Britto (Onesippe și Lagerge., 2008; de Britto și Assis., 2007). Metoda ^1H -RMN este reproductibilă și general acceptată de cercetători. Dar, analiza ^1H -RMN este consumatoare de timp și nu este accesibilă la orice nivel. Din aceste motive și având în vedere importanța cunoașterii gradului de substituție în evaluarea proprietăților și aplicațiilor derivaților de chitosan, în acest studiu s-a propus o relație de calculul a gradului de substituție (DS) care se bazează numai pe analiza FT-IR.

Calculul indicelui de substituție din analiza spectrelor FT-IR (Bobu *et al*, 2011): Relația (4) se bazează pe calcule stoechiometrice plecând de la valorile gradului de dezacetilare a chitosanului nativ (DDA_1) și respectiv, a gradului de dezacetilare a derivatului de chitosan substituit (DDA_2), calculate din spectrele FT-IR cu relația (1).

$$\text{DS} = (\text{DDA}_1 - \text{DDA}_2)/100 \quad (4)$$

Pentru derivatul alchilat cu lanț alchil – C_8 , s-au obținut următoarele rezultate: $\text{DS FT-IR} = 2,38\%$; $\text{DS } ^1\text{H-RMN} = 2,17\%$. Propunerea acestei metode de calcul a apărut fezabilă deoarece diferențele între gradul de dezacetilare calculat din analiza ^1H -RMN și respectiv din spectrele FT-IR, sunt în limitele de eroare experimentală. Metoda propusă a fost verificată ulterior în studiul de sinteză și caracterizare a derivaților de chitosan alchilat cu diferite lungimi ale lanțului (C_8 , C_{10} , C_{12}) și diferite grade de substituție. Rezultatele obținute cu relația (4) sunt prezentate în Tabelul 12, comparativ cu cele obținute din spectrele ^1H -RMN.

Tabelul 12: Indici de substituție (DS) din analiză FT-IR versus analiză ^1H -RMN

Proba*)	DS FT-IR, %	DS ^1H -RMN, %
ACh 8.1	2,38	2,17
ACh 8.2	4,11	3,74
ACh 10.1	3,18	3,11
ACh 10.2	3,80	3,51
ACh 12.1	3,07	2,94
ACh 12.2	3,57	3,35

*) ACh – alchil chitosan; prima cifră (8, 10, 12) reprezintă numărul de atomi de carbon ai lanțului alchil, a doua cifră (1, 2) indică diferite rapoarte glucosamină: aldehydă, utilizate în sinteză.

Se poate concluziona că metoda FT-IR propusă oferă o soluție utilă pentru calculul indicelui de substituție (DS) a derivaților de chitosan N-alchilat, care este mai rapidă și mai puțin costisitoare, comparativ cu metoda $^1\text{H-RMN}$.

4.2.3. Măsurarea densității de încărcare cationică

Tabelul 13 prezintă valorile densității de încărcare cationică CCD, la diferite valori ale pH-ului, pentru chitosan și derivatul alchilat (C8). Datele din Tabelul 13 arată o creștere a densității de sarcină cationică a chitosanului alchilat. Mai mult de atât, se observă că în timp ce sarcina cationică a chitosanului este complet neutralizată la pH în jur de 7,0, derivatul alchilat prezintă încărcare cationică și la pH slab alcalin. Acest aspect este foarte important pentru aplicațiile la fabricarea hârtiei deoarece majoritatea operațiilor au loc în mediu neutru/slab alcalin.

Table 13: CCD a chitosanului și derivatului alchilat (C8)

pH	Densitatea de încărcare cationică - CCD, meq/g	
	Chitosan	N-alkyl chitosan
4,32	3,70	5.73
6,85	1,18	2.2
7,21	0	1.86
10,00	0	-3.40

4.3. Testarea chitosanului alchilat pentru aplicații în domeniul papetar

Testarea în laborator a derivatului de chitosan alchilat (C8) a vizat în principal evaluarea capacității de hidrofobizare a hârtiei, îmbunătățirea acestuia fiind principalul scop al introducerii grupelor alchil în molecula chitosanului. Având în vedere și alte funcții posibile ale chitosanului alchilat, s-au realizat două serii de teste de laborator care vizează *aplicațiile în masă* – înainte de formarea foilor de hârtie și respectiv, *aplicațiile la suprafață* – după formarea și uscarea foilor de hârtie.

4.3.1. Aplicații în masă – aditiv de hidrofobizare și îmbunătățire a rezistenței

Testarea chitosanului alchilat pentru aplicații în masă a inclus obținerea foilor de hârtie în laborator cu adaos variabil de chitosan/ chitosan alchilat, urmată de condiționarea probelor în condiții standard și caracterizarea lor cu privire la capacitatea de absorbție a apei (indice Cobb₆₀) și a rezistenței la tracțiune (lungimea de rupere). Rezultatele prezentate în figurile 45 și 46 demonstrează clar eficiența chitosanului N-alchilat ca aditiv multifuncțional la fabricarea hârtiei, deoarece, la adaos relativ mic (0,45%) produce o îmbunătățire substanțială a gradului de înclieiere și o creștere foarte mare a rezistenței la tracțiune a hârtiei, atât față de martor (hârtia fără aditivi), cât și față de chitosanul nativ.

Dacă se face o comparație cu amidonul cationic care se utilizează în mod curent pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență a hârtiei, se pot face următoarele remarci: creșterea cu 30% a rezistenței la tracțiune a hârtiei se poate realiza cu consumuri de amidon cationic de ordinul 5-8%, respectiv de 10-20 ori mai mari decât în cazul chitosanului alchilat; amidonul cationic nu contribuie la hidrofobizarea hârtiei, dimpotrivă îi mărește hidrofilia.

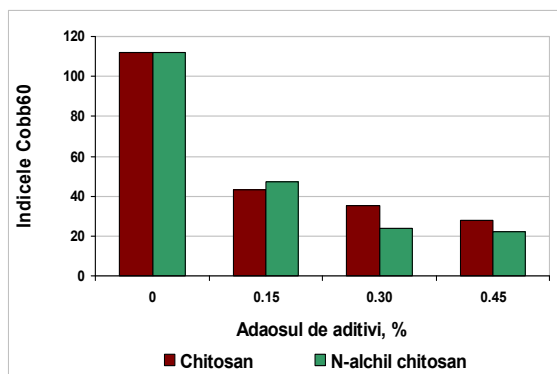


Figura 45: Influența adaosului de chitosan și chitosan alchilat asupra capacității de absorbție a apei (gradul de hidrofobizare a hârtiei)

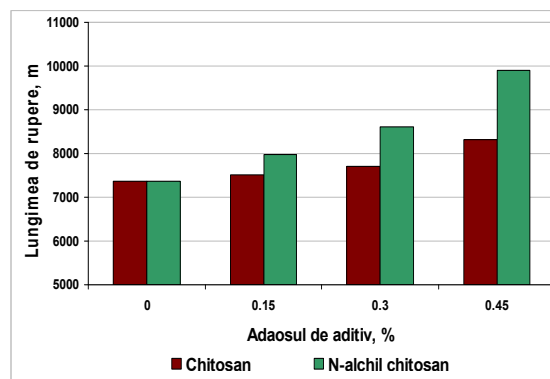


Figura 46: Influența adaosului de chitosan și chitosan N-alkilat asupra proprietăților de rezistență la tracțiune a hârtiei

4.3.2. Aplicații la suprafață–aditiv pentru hidrofobizare și îmbunătățire a rezistenței

Chitosanul alchilat (AC8) s-a utilizat în formule de tratare la suprafață, comparativ cu chitosanul nemodificat (Ch), prin aplicarea a două formule de acoperire: soluții de polimer de concentrație 5 g/L; dispersii de carbonat de calciu în soluții de polimer (concentrație totală 15g/L din care 5g polimer și 10 g CaCO_3). În figurile 49 și 50 se prezintă influența formulei de tratare la suprafață asupra capacității de absorbție a apei (indice Cobb₆₀) și asupra permeabilității la aer.

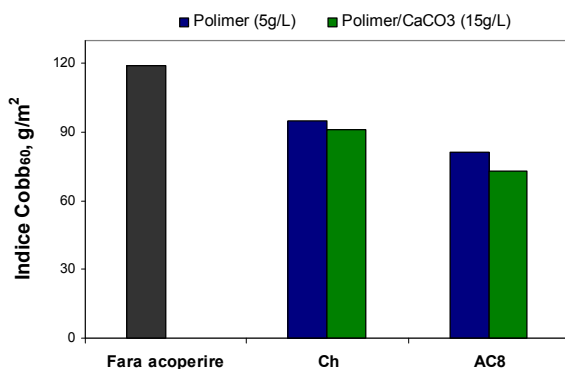


Figura 49: Indicele Cobb₆₀ pentru diferite formule de tratare la suprafață a hârtiei

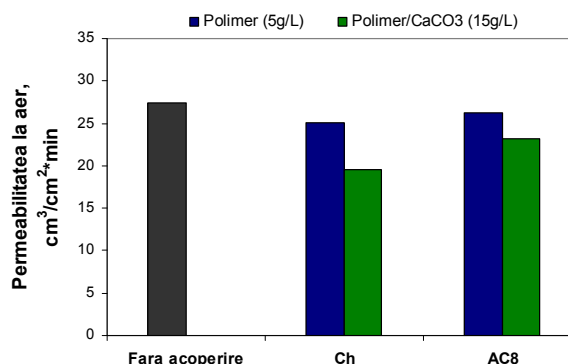


Figura 50: Permeabilitatea la aer pentru diferite formule de tratare la suprafață a hârtiei

În ambele formule de tratare la suprafață, capacitatea de absorbție a apei (Fig. 49) scade mai mult în cazul derivatului de chitosan alchilat, comparativ cu chitosanul nativ. Prezența particulelor de carbonat de calciu în formulele de tratare la suprafață conduce la o scădere a valorii indicelui Cobb₆₀ și a permeabilității la aer (Fig.50), comparativ cu hârtiile tratate cu formule pe bază de soluții de polimer. Aceste rezultate sugerează faptul că hidrofobicitatea particulelor de carbonat de calciu contribuie la creșterea hidrofobicității suprafeței hârtiilor tratate, precum și la reducerea porozității de suprafață a hârtiei. Permeabilitatea la aer mai mare în cazul acoperirii cu dispersie de CaCO_3 / chitosan alchilat indică o porozitate mai mare structurii a stratului de acoperire.

Proprietățile de rezistență ale hârtiei sunt mai puțin influențate de aplicarea la suprafață a chitosanului și respectiv, a chitosanului alchilat tratamentul de suprafață. Dar un rezultat semnificativ se obține în cazul formulelor de acoperire CaCO_3 / Ach8 când valorile lungimii de rupere sunt cu aproximativ 20% mai mari decât în cazul hârtiilor netratate, cunoscut fiind faptul că pigmentii minerali reduc semnificativ proprietățile de rezistență ale hârtiei.

4.4. Influența radicalului alchil și a gradului de substituție asupra capacității chitosanului alchilat de a dezvolta proprietăți de barieră

Rezultatele tratării la suprafață a hârtiei cu chitosan alchilat (lanț alchil C₈) au confirmat capacitatea acestui derivat de a forma filme mai uniforme și cu hidrofilie mai mică, comparativ cu chitosanul, dar rezultatele nu au fost suficient de concludente. Având în vedere că în literatură nu există informații privind astfel de aplicații ale chitosanului alchilat, s-a considerat necesar să se aprofundeze investigațiile privind proprietățile de barieră prin sinteza și testarea unor derivați de chitosan alchilat cu lungimi diferite ale lanțului și grade de substituție diferite.

4.4.2. Obținerea și caracterizarea derivaților de chitosan alchilat

Sinteza derivaților de chitosan alchilat: Derivații alchil ai chitosanului au fost sintetizați utilizând metoda de aminare reductivă prezentată în Capitolul 4.2.1, care permite introducerea selectivă a unui substituent alchil la grupările amino ale chitosanului. Au fost sintetizați trei derivați de chitosan alchilat, cu diferite lungimi ale lanțului alchil (C₈ - ACh₈, C₁₀ - ACh₁₀, și C₁₂ - ACh₁₂) prin utilizarea aldehidelor corespunzătoare. Pentru fiecare tip de derivat alchilat s-au sintetizat câte două probe cu grad de substituție diferit (exemplu: ACh₈.1 și ACh₈.2). Cele două nivele ale gradului de substituție (SD) s-au obținut prin variația raportului molar unități glucozaminice: aldehydă.

Caracterizarea derivaților de chitosan alchilat: În tabelul 14 sunt prezentate gradul de dezacetilare (DD) și gradul de substituție (SD) al derivaților sintetizați.

Table 14: Gradul de dezacetilare și gradul de substituție al derivaților de chitosan alchilat

Tipul de polimer	DD, %	DS, %
Chitosan (CS)	85.37	-
Chitosan alchilat, cu lanțuri C ₈ : ACh ₈ .1 ACh ₈ .2	82.99 81.26	2,38 3,09
Chitosan alchilat, cu lanțuri C ₁₀ : ACh ₁₀ .1 ACh ₁₀ .2	82.37 81.40	3,18 3,80
Chitosan alchilat, cu lanțuri C ₁₂ : ACh ₁₂ .1 ACh ₁₂ .2	82.30 81.77	3,66 3,87

4.4.3. Evaluarea proprietăților de barieră ale derivaților de chitosan alchilat

Aplicarea filmelor de polimer la suprafața hârtiei: S-au realizat două serii de experimente, utilizând două formule de tratare la suprafață a hârtiei:

- *Soluții de polimer:* soluții de polimer de concentrație 5 g/L, în soluție apoasă de acid acetic (concentrație 10%) în cazul chitosanului (Ch), și în apă distilată în cazul derivaților de chitosan alchilat; deoarece s-a constatat că există diferențe în comportarea reologică a soluțiilor de chitosan și respectiv chitosan alchilat (Cap. 4.2.4), volumul de soluție necesar pentru a realiza același gramaj mediu al stratului de acoperire ($1,0 \pm 0,2 \text{ g/m}^2$) s-a stabilit prin teste preliminare pentru fiecare tip de polimer;

- *Dispersii de carbonat de calciu (CaCO₃) în soluții de polimer:* aceste formule de acoperire au fost obținute prin dispersarea mecanică a carbonatului de calciu în soluții de polimer cu concentrația de 5g/L, astfel încât concentrația finală (s.u.) a dispersiilor CaCO₃/polimer să fie de 15 g/L, cu raportul polimer: CaCO₃ de 30:70 (w/w); volumul de dispersie necesar pentru a

realiza același gramaj mediu al stratului de acoperire ($2,87 \pm 0,28 \text{ g/m}^2$) s-a stabilit prin teste preliminare.

4.4.3.1. Proprietățile de barieră ale hârtiei tratată cu soluții de polimer

Unghiul de contact și energia liberă de suprafață: Unghiul de contact față de apă este cel mai utilizat parametru pentru a evalua hidrofobicitatea unei suprafețe, fiind metoda cea mai exactă pentru determinarea energiei de interacțiune dintre un lichid și o suprafață solidă (Ma, 2008). Energia liberă de suprafață poate fi ușor corelată cu valorile corespunzătoare unghiului de contact față de apă, cea mai mare valoare corespunzând filmelor de chitosan cu caracterul hidrofil cel mai ridicat, și invers pentru cea mai mică valoare. Valorile unghiului de contact față de apă și ale energiei libere de suprafață sunt prezentate grafic în Figura 53.

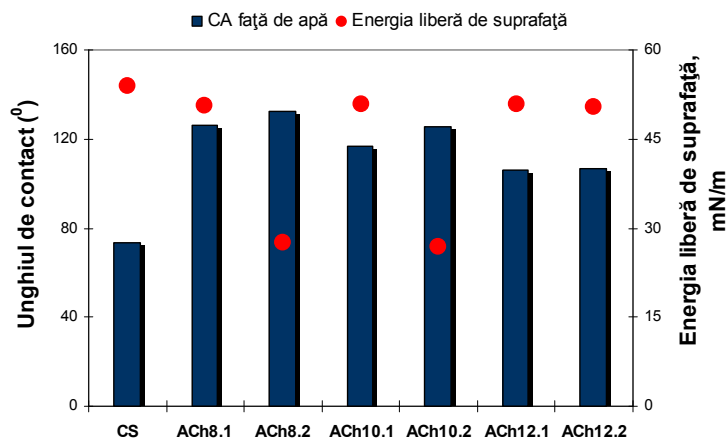


Figure 53: Unghiul de contact (CA) față de apă și energia liberă de suprafață a hârtiilor tratate la suprafață cu formula de acoperire pe bază de polimeri

Comparativ cu chitosanul, derivații de chitosan alchilat au valori ale unghiului de contact cu 40% și 70% mai mari, remarcându-se o ușoară creștere în funcție de gradul de substituție. Proba cu hidrofobicitatea cea mai ridicată este cea tratată cu chitosan alchilat – ACh8, cea care are cea mai mică lungime a lanțului și cel mai ridicat grad de substituție (132.6°- ACh8.2). Referitor la componentele energiei libere de suprafață, toate probele de hârtie tratate la suprafață prezintă valori semnificativ mai mari ale componentei ne-polare (γ_s^{LW}) comparativ cu valorile componentei polare (γ_s^P). Componenta non-polară reprezintă 95-96% din totalul energiei de suprafață pentru derivații alchil, în timp ce pentru chitosanul nemodificat proporția este de numai 69%.

Capacitatea de absorbție a apei: Figurile 54 și 55 prezintă capacitatea de absorbție a apei a hârtiilor tratate la suprafață cu diferite formule de acoperire: formule pe bază de soluție de polimer și respectiv formule pe bază de dispersii polimer/ CaCO_3 . Scăderea capacității de absorbție a apei odată cu mărirea gradului de substituție și creșterea acesteia în funcție de lungimea lanțului alchil sunt rezultate în perfectă concordanță cu cele care caracterizează hidrofobicitatea suprafeței (Fig. 53). Derivații alchil cu lanțuri scurte (ACh8.1 și ACh8.2) conduc la filme mult mai compacte și mai bine împachetate, care au cea mai mică capacitate de absorbție a apei. Hidrofobicitatea mare și respectiv, capacitatea scăzută de absorbție a apei în cazul derivaților cu lanțul cel mai scurt poate fi explicată și cu ajutorul ipotezei conform căreia lanțurile hidrocarbonate scurte pot fi orientate și distribuite preferențial la suprafața filmelor în timpul uscării acestora.

Viteza de transmisie a vaporilor de apă: Formula de tratare la suprafață pe bază de soluție de chitosan nu influențează viteza de transmisie a vaporilor de apă, comparativ cu hârtia fără tratament la suprafață, deși capacitatea de absorbție a apei a fost ușor îmbunătățită. Acest lucru se datorează probabil faptului că stratul de acoperire pe bază de chitosan interacționează

diferit cu apa în stare lichidă și respectiv, apa sub formă de vapori: penetrarea moleculelor de apă este controlată mai mult de hidrofobicitatea suprafeței, pe când viteza de transmisie a vaporilor de apă este controlată în principal de fenomenul de difuzie a vaporilor de apă prin pori și respectiv, de structura suprafeței. Această ipoteză este confirmată de valorile mai mici pentru viteza de transmisie a vaporilor de apă în cazul tratării probelor de hârtie cu formule de acoperire pe bază de dispersii CaCO_3 /polimer. Evident, reducerea WVTR poate fi pusă pe seama schimbării structurii filmului și a porozității acestuia prin prezența particulelor de carbonat de calciu.

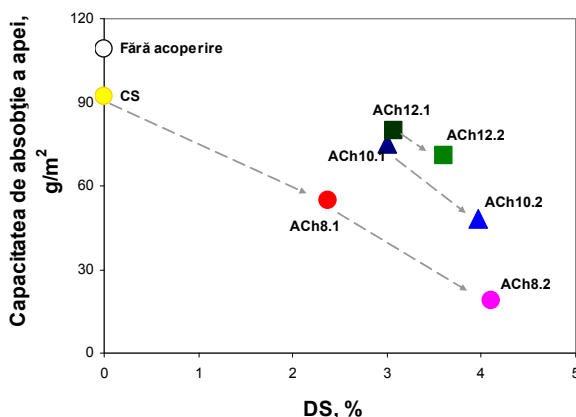


Figure 54: Capacitatea de absorbție a apei a probelor de hârtie tratate cu soluții de polimeri

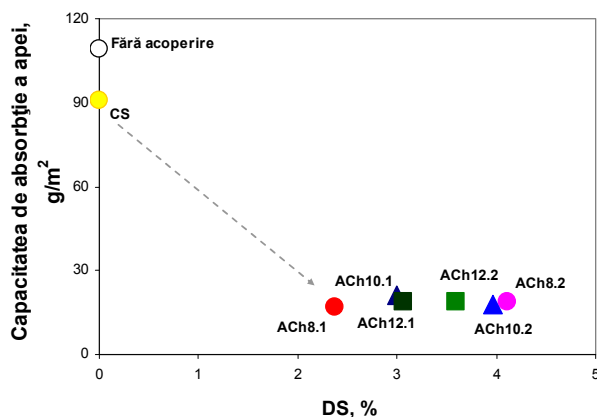


Figure 55: Capacitatea de absorbție a apei a probelor de hârtie tratate cu dispersii de polimer/ CaCO_3

4.5. Concluzii

- Modificarea chimică a chitosanului prin reacții de aminare reductivă a permis obținerea unor derivați de chitosan N-alchilat cu proprietăți specifice ce îi recomandă ca aditivi cu aplicații în domeniul papetar. În urma reacției de derivatizare, hidrofilia chitosanului nativ a fost diminuată prin grefarea unor grupe funcționale hidrofobe (lanțuri achil cu număr diferit de atomi de carbon) prin reacția cu grupări funcționale hidrofile (amino și hidroxil) libere din structura chitosanului.

- Derivații alchil cu lungime diferită a lanțului alchil au fost evaluați ca materiale în formule de acoperire, cu scopul de a conferi suprafeței hârtiei proprietăți de barieră. Acest studiu reprezintă o premieră absolută de aplicație a chitosanului alchilat și rezultatele obținute sunt foarte promițătoare:

- Filmele formate de derivații alchil au proprietăți de barieră la apă îmbunătățite comparativ cu chitosanul nemodificat, efectul fiind dependent atât de lungimea lanțului alchil grefat pe macromolecula chitosanului, cât și de gradul de substituție al acestora: unghiul de contact față de apă scade ușor cu creșterea lungimii lanțurilor alchil și cu mărirea gradului de substituție.

- Introducerea carbonatului de calciu în compoziția formulilor de tratare la suprafață determină o scădere puternică a capacității de absorbție a apei, până în jurul valorii de 19 g/m^2 , în cazul tuturor derivaților alchilați. Aceasta indică faptul că interacțiunile polimer-carbonat de calciu limitează influența lungimii lanțului alchil și a gradului de substituție asupra capacității de absorbție a apei. Proprietățile de barieră superioare ale hârtiilor tratate la suprafață cu formule bi-component se datorează în mare măsură migrării particulelor de carbonat de calciu în porii de suprafață ai hârtiei, ceea ce produce o uniformizare a suprafeței substratului și astfel se reduce cantitatea de soluție absorbită în structura capilară a hârtiei.

5. Sinteza și caracterizarea unor derivați de chitosan cu densitate de sarcină mare pentru coagulare / floculare

5. 1. Oportunitatea studiului

Introducerea azotului cuaternar în molecula chitosanului conduce la derivați cu caracter multifuncțional (polielectrolit cu încărcare cationică independentă de pH, activitate antimicrobiană, antifungică, proprietăți filmogene și de barieră) s-a considerat de real interes pentru aplicații în domeniu fabricării hârtiei și cartonului.

Obiectivul studiului: Sinteza, caracterizarea și testarea unor derivați de chitosan cuaternizat cu proprietăți de coagulare/floculare pentru aplicații în partea umedă a mașinii de fabricat hârtie, având în perspectivă potențialul de exploatare a multi-funcționalității acestor derivați de chitosan.

5.2. Modificarea chimică a chitosanului prin reacții de cuaternizare

Sinteza chitosanului cuaternizat (CS-Q) are loc printr-o reacție de substituție nucleofilă dintre chitosan și clorura de (3-Cloro-2-hidroxipropil) N, N, N-trimetil-amoniu

5.2.2. Cracterizarea derivaților de chitosan prin metode spectrofotometrice

Analiza FTIR a derivaților de chitosan cuaternizat: Analiza spectrului FTIR al derivaților de chitosan cuaternizat (Figura 60) evidențiază modificarea legăturii C-H în zona 2918 cm^{-1} (legătura C-H din afara planului ciclului piranozic) și indică faptul că este foarte probabil ca reacția de substituție nucleofilă să aibă loc în principal la grupa hidroxil din poziția C6. Practic, în urma reacției dispare banda II de absorbție specifică legăturii N-H de la 1558 cm^{-1} și se intensifică picul de la valoarea de 1481 cm^{-1} ce corespunde vibrațiilor de deformare a legăturii C-H din grupele metil (substituții la atomul de azot din sarea cuaternară) proaspăt introduse (Sajomsang et al., 2009, Geresh et al., 2000).

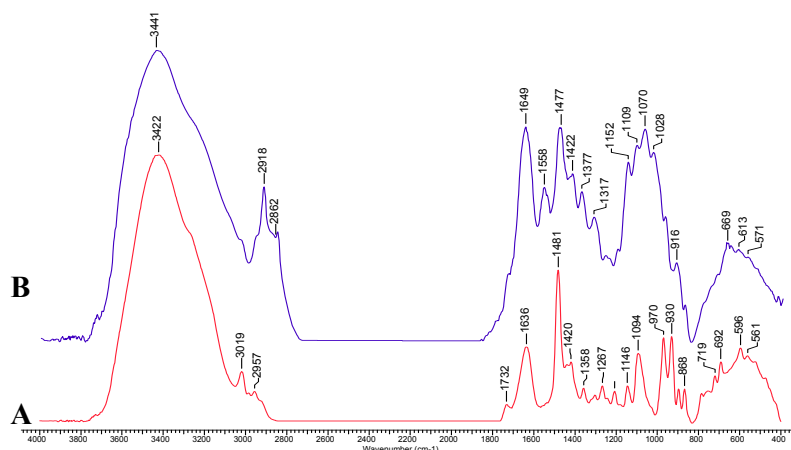


Figura 60: Spectrul FT-IR al chitosanului (B) și al derivatului cuaternizat (A).

Analiza ^1H -RMN a derivaților de chitosan cuaternizat: Spectrele ^1H -RMN ale derivaților de chitosan cuaternizat prezentate în Figura 61 afișează rezonanțe caracteristice la 4,31; 3,58; 3,22 și 2,53; ce sunt atribuite protonilor din grupele N,N,N-trimetil (Hd), grupele metilen (Hc și Ha) și respectiv grupele metin (Hb).

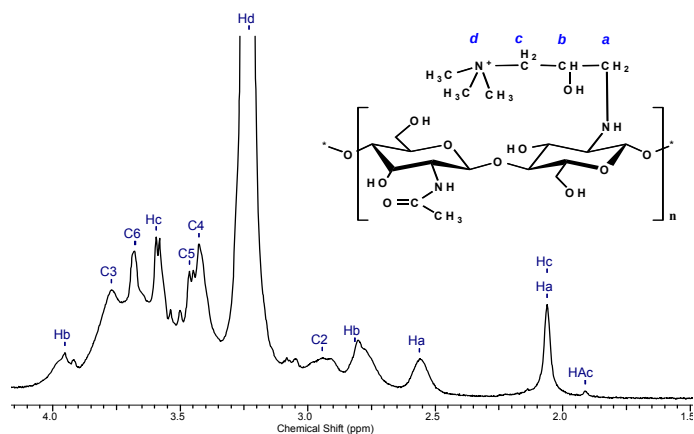


Figura 61: Schemă reprezentativă pentru probe de derivați cuaternizați CS-Q

Picul specific pentru vibrațiile atomilor de hidrogen din gruparea acetil apare la valoarea de 1,91 ppm, iar picul de la valoarea de 2,06 ppm al grupelor metilen din structura lui Quat-188 este corelat cu picul de la valoarea 2,53 ppm (Ha) și 3,58 ppm (Hc). (Loubaki et al., 1991). Rezultatele calculului gradului de cuaternizare sunt prezentate în Tabelul 17.

Tabelul 17: Valorile gradului de cuaternizare pentru probe de CS-Q

Proba	DQ (%)
A-4	91.5
B-5	92.3
C-6	93.2
D-7	96.5
X-10	98.1

Analiza ^{13}C -RMN a derivaților de chitosan cuaternizat. Spectrul ^{13}C -RMN al compușilor cuaternizați este dominat de un pic intens la valoarea de 54,4 ppm, care corespunde atomilor de carbon din grupele metil (poziția d), substituenții sării cuaternare de amoniu nou introduse în structura chitosanului (Figura 63). Acesta este însoțit de picurile de la valorile 65,5 ppm (grupele metin poziția b), 69,2 ppm (grupele metilen poziția c) și 51,9 ppm grupele metilen (din poziția a).

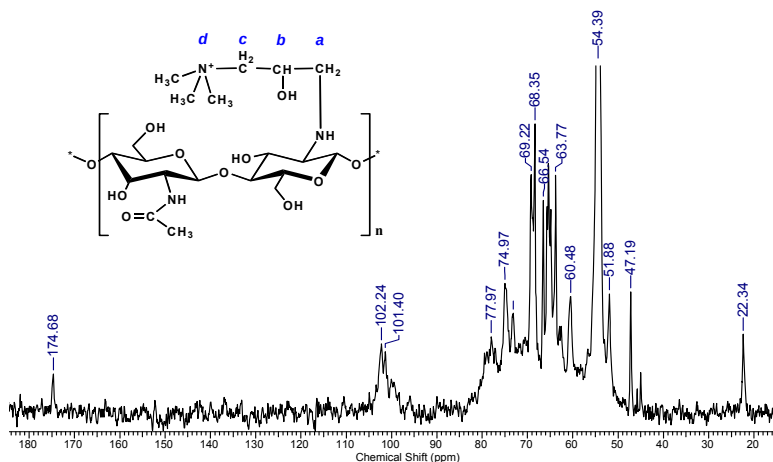


Figura 63: Spectrul ^{13}C -RMN al derivaților de chitosan cuaternizat

5.3. Aplicații ale chitosanului cuaternizat ca aditiv de coagulare/floculare

Obiectivul studiului: Studiul interacțiunilor dintre chitosan/derivații de chitosan cuaternizat și materialul dizolvat și coloidal (MCD) din apele de proces de la fabricarea hârtiei, în scopul evaluării eficienței lor cu privire la separarea acestor materiale prin metoda *de flotație cu aer dizolvat (DAF)*.

Probele de apă au fost prelevate de la o fabrică de hârtie (Holmen Paper Mill, Spania) ce produce hârtie de ziar utilizând 100% hârtie recuperată. Principalele caracteristici ale acestor ape, înainte și după centrifugare. Chitosanul și derivații de chitosan au fost evaluați comparativ cu un produs de referință, un coagulant utilizat în mod curent în astfel de aplicații - *policlorură de aluminiu* (Kemira Ibérica SA). Produsul de referință a fost testat în combinație cu o poli-acrilamidă anionică (Serfloc 1203 FR, SERTEC-20 SL Spania) cu masă moleculară mare și densitate de sarcină medie, utilizată în mod obișnuit ca floculant.

Studiul a inclus două serii de experimente: *Evaluarea eficienței aditivilor de coagulare/floculare în instalația de flotație cu aer dizolvat (DAF)* prin măsurarea parametrilor apei la intrare și la ieșire din instalația DAF; *studiul fenomenelor de coagulare/floculare a solidelor în suspensie și a MCD prin metoda FBRM* (Focused Beam Reflectance Measurement).

5.3.2. Eficiența de coagulare/floculare a derivaților de chitosan la tratarea apelor de proces în instalații de flotație cu aer dizolvat (DAF)

Turbiditatea apei de proces după centrifugare: În Figura 65 este reprezentată evoluția turbidității apei de proces de la fabricarea hârtiei, după tratare cu doze variabile de aditivi de coagulare/floculare. Probele de chitosan și derivații de chitosan cuaternizat produc o scădere rapidă a turbidității pentru adaosuri de la 0 la 150 ppm, după care urmează o scădere nesemnificativă, în timp ce în cazul sistemului PAC / floculant turbiditatea începe să scadă puțin abia la adaosuri peste 250 ppm. Chitosanul elimină 100%, iar derivații de chitosan alchilat 75% - 94% din materialul CDM, care în practică determină turbiditatea apei de proces. Aceste rezultate evidențiază capacitatea mare de coagulare a derivaților de chitosan cuaternizat, care este susținută și de densitatea de încărcare cationică mare la pH neutru (2,12 și respectiv, 2,27 meq/g).

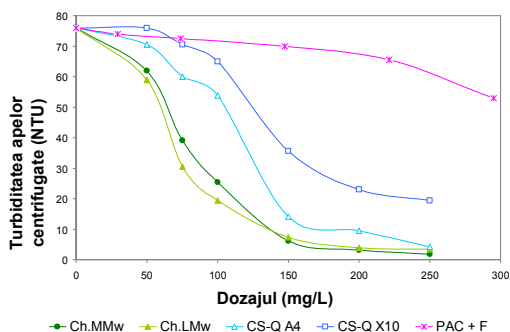


Figura 65: Influența adaosului de aditiv asupra turbidității apei

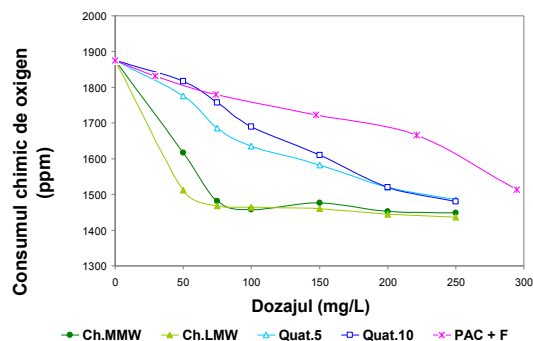


Figura 66: Influența adaosului de aditiv asupra consumului chimic de oxigen

Consumul chimic de oxigen (COD): COD prezintă o evoluție similară cu cea a turbidității. În acest caz eficiența sistemului PAC/floculant este ceva mai bună, dar rămâne inferioară față de chitosan/chitosan alchilat. Poate fi remarcat și în acest caz ca dozele optime de chitosan și respectiv chitosan alchilat sunt cu 50% mai mici decât în cazul PAC/floculant.

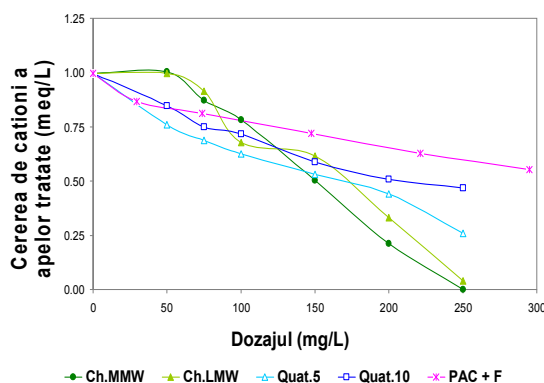


Figura 67: Influența adaosului de aditiv asupra cererii de cationi a apelor tratate

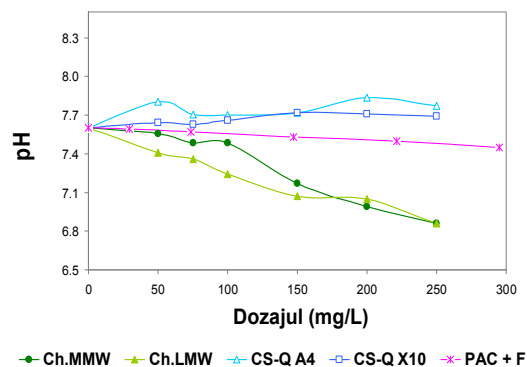


Figure 68: Influența adaosului de aditiv asupra pH-ului apelor tratate

Evoluția pH-ului apei de proces: În Figura 68 se observă faptul că derivații de chitosan cuaternizat și policlorura de aluminiu nu produc practic schimbări semnificative privind evoluția pH-ului în funcție de adaosul de coagulant, valoarea pH-ului este menținută aproape constantă indiferent de adaos. Derivații de chitosan cuaternizat sunt dizolvați direct în apă distilată și, în consecință, adaosul acestora în apă un are drept rezultat reducerea pH-ului. Acest lucru reprezintă un efect pozitiv remarcabil al derivaților de chitosan care sunt solubili în apă, spre deosebire de chitosanul nativ.

5.3.3 Evaluarea eficienței de coagulare/floculare a aditivilor prin metoda FBRM

În acest studiu, metoda FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement) a fost aplicată pentru evaluarea a două aspecte importante ale fenomenelor de coagulare/ floculare:

- Evoluarea fenomenului de coagulare/floculare în funcție de timp: adaosul unei doze constante de coagulant și monitorizarea evoluției sistemului timp de 5 min;
- Evoluarea fenomenului de coagulare/floculare în funcție de adaosul de coagulant: adaosuri succesive de coagulant (25 ppm) în proba de analizat la fiecare 30s și monitorizarea evoluției sistemului până când nu mai apar modificări semnificative.

Evoluția fenomenului de coagulare/floculare în funcție de timp: În figurile 70 și 71, se compară eficiența diferiților coagulanți utilizați în tratarea apelor de proces, în special efectul acestora asupra mărimii medii a flocoanelor („mean chord size”) și a numărului de flocoane formate (numărul de „counts”), la aceleași adaosuri utilizate în celulele de tratare *DAF*.

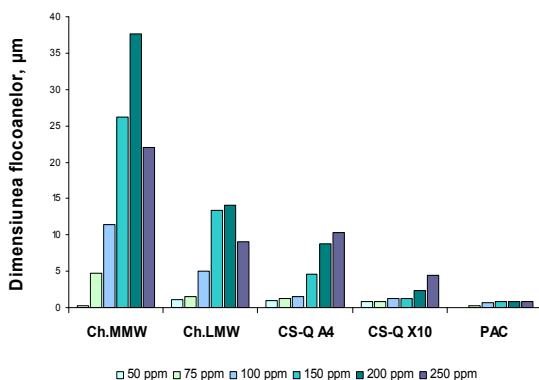


Figura 70: Creșterea dimensiunii flocoanelor cu adaosul de aditiv (sistem monocomponent)

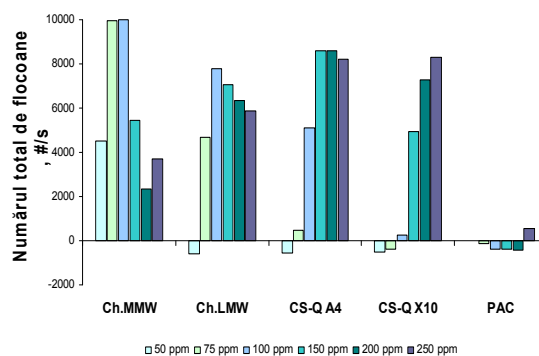


Figura 71: Numărul total de flocoane în funcție de adaosul de aditiv

Deși, era de așteptat că, o dată cu avansarea floculării și respectiv, creșterea mărimii medii a flocoanelor, numărul de flocoane (numărul de „counts”) să scadă în timp datorită

fenomenului de agregare, se observă o creștere a numărului de flocoane. Acest aspect se explică prin faptul că inițial particulele $<1\ \mu\text{m}$ (în stare coloidală/dizolvată) nu sunt înregistrate (limita de detecție a aparatului fiind de la 1 - 1000 μm), iar odată cu adaosul de coagulant particulele mici sau dizolvate coagulează și determină creșterea ulterioară a numărului de „counts”. Creșterea numărului de flocoane este semnificativă în cazul chitosanului și a derivaților de chitosan și aproape neglijabilă în cazul PAC, ceea ce reflectă capacitatea de coagulare foarte bună a acestor derivați și explică reducerea turbidității apei de proces.

Evoluția fenomenului de coagulare/floculare în funcție de adaosul de coagulant: În Figura 72 se prezintă evoluția mărimii medii a flocoanelor atunci când în sistem se adaugă doze mici de coagulant. Comparativ cu chitosanul, derivații cuaternizați ai chitosanului conduc la o creștere mai mică a mărimii medii a flocoanelor, dar mult mai mare decât PAC, efecte care sunt în concordanță cu eficiența acestor tipuri de derivați în celulele *DAF* de tratare a apelor.

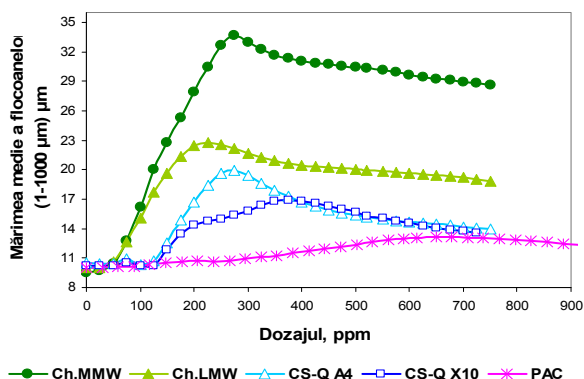


Figura 72: Evoluția mărimii medii a flocoanelor în funcție de adaosul de aditiv

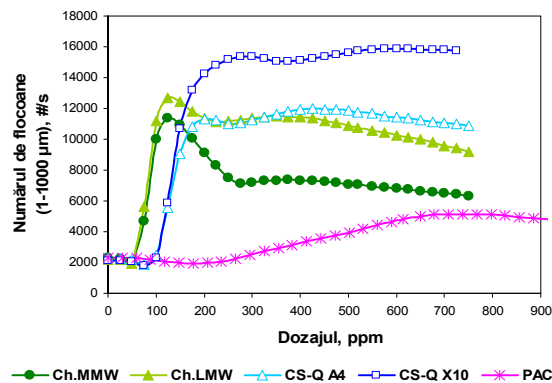


Figura 73: Evoluția numărului de flocoane în funcție de adaosul de aditiv

Eficacitatea de coagulare mare a derivaților de chitosan cuaternizat este evidentă în Figura 73, care ilustrează evoluția numărului de flocoane („counts”) în funcție de adaosul de coagulant. Creșterea numărului de flocoane datorită coagulării particulelor mai mici de 1 μm este foarte rapidă în cazul chitosanului nativ și a derivaților de chitosan cuaternizat, și este extrem de mică în cazul policlorurii de aluminiu. Este interesant de remarcat de asemenea faptul că chitosanul cuaternizat cu cel mai mare grad de substituție (CS-QX10) prezintă cea mai mare capacitate de coagulare.

Evoluția acestor doi parametri, măsurabili prin metoda FBRM, și anume mărimea medie a flocoanelor („mean chord”) și numărul de flocoane („counts”) formate după adaosul coagulantului, poate fi de real ajutor în determinarea adaosului optim pentru fiecare coagulant utilizat în parte, când se obțin efecte maxime privind reducerea încărcării apelor de proces prin metoda *DAF*.

5.4. Concluzii

- Rezultatele obținute evidențiază o capacitate mare de coagulare/floculare a chitosanului nemodificat, înregistrându-se rezultate pozitive în ceea ce privește: reducerea turbidității, a conținutului de substanțe solide în suspensie, a consumului chimic de oxigen. Aceste efecte benefice sunt rezultatul densității de sarcină cationică a acestui polimer în soluții slab acide, care determină adsorbția acestuia pe suprafața materialelor solide, coloidale și dizolvate din apele de proces analizate.

- Derivații de chitosan cuaternizat prezintă capacitate de coagulare apropiată de cea a chitosanului nemodificat, dar în cazul acestor aditivi sunt înregistrate valori inferioare chitosanului nemodificat în ceea ce privește reducerea turbidității, a conținutului de substanțe solide în suspensie, a consumului chimic de oxigen. Aceste rezultate pot fi corelate cu rezultatele

obținute prin aplicarea metodei FBRM, unde s-a înregistrat obținerea unui număr mare de flocoane, dar de dimensiuni mai mici, comparativ cu cazul chitosanului nemodificat, care poate influența negativ separarea ulterioară a acestora prin metoda DAF.

- Avantajele aplicării acestor derivați de chitosan în îndepărtarea materialului fin, dizolvat și coloidal din apele de proces sunt: obținerea unor rezultate foarte bune comparativ cu cele obținute în cazul utilizării aditivilor convenționali (policlorura de aluminiu); menținerea unei valori constante a pH-ului și a conductivității după tratamente; utilizarea unor compuși compatibili cu mediul înconjurător. Studiul a arătat că există limite în ceea ce privește aplicarea acestor derivați de chitosan, aceștia fiind eficienți la adaosuri mai mari decât chitosanul nemodificat.

- Ținând seama de diversele proprietăți și aplicații ale chitosanului cuaternizat, descrise în literatura de specialitate, precum și de rezultatele obținute în urma acestui studiu, se poate afirma că derivații de chitosan cuaternizat pot fi aplicați ca aditivi multifuncționali la fabricarea hârtiei.

6. Sinteza și caracterizarea unor derivați de chitosan cu proprietăți antimicrobiene

6. 1. Oportunitatea studiului

Modificarea chimică prin introducerea grupelor cian în molecula unor polizaharide *via* reacție de cianoetilare a fost intens studiată, în special în vederea obținerii unor derivați cu activitate antimicrobieni, așa cum sunt: derivații de celuloză (Zhou *et al.*, 2009), etilceluloză (Sazanov *et al.*, 2007) sau amidon (Adryanova *et al.*, 2006). În cazul chitosanului, care prin natura sa are capacitate antimicrobină, introducerea grupelor cian este de așteptat să crească activitatea antimicrobină. Există puține studii referitoare la cianoetilarea chitosanului și acestea nu sunt abordate într-o manieră exhaustivă, astfel că nu există informații privind cinetica reacției și proprietățile specifice ale derivaților de chitosan cianoetilat. În acest context, s-a considerat oportun un studiu sistematic privind sinteza și caracterizarea chitosanului cianoetilat din perspectiva unor aplicații în domeniul fabricării hârtiei, în particular aplicațiile antimicrobiene a derivaților obținuți.

Obiectivul general al acestui studiu este obținerea unor derivați de chitosan cianoetilat cu potențial de aplicare ca aditiv în masă pentru controlul dezvoltării microbiene (biocid) în circuitul mașinii de fabricat hârtie și de asemenea, ca material în formule de tratare la suprafață a hârtiei pentru îmbunătățirea rezistenței la atacul microbial (fungii și bacterii).

6.2. Modificarea chimică a chitosanului prin reacții de cianoetilare

Sinteza derivaților de chitosan cianoetilat a fost efectuată utilizând două metode diferite, în scopul identificării soluțiilor optime pentru obținerea unor derivați cu proprietăți antimicrobiene specifice pentru aplicații la fabricarea hârtiei și cartonului. Ambele metode de sinteză se bazează pe reacția de cianoetilare a chitosanului cu acrilonitril, utilizând drept catalizator hidroxidul de sodiu. Derivatul CCN-1 s-a obținut prin cianoetilarea chitosanului cu acrilonitril, în mediu eterogen, la temperatură ridicată, utilizându-se drept catalizator hidroxidul de sodiu, iar derivatul CNC-2 s-a obținut prin cianoetilarea chitosanului în mediu omogen, care implică în prima etapă alcalizarea chitosanului la temperatură joasă.

6.3. Caracterizarea derivaților de chitosan cianoetilati

6.3.1. Analiza FTIR a derivaților cianoetilați.

Spectrele FTIR ale celor două tipuri de chitosan cianoetilati (CNC-1 și CNC-2) sunt prezentate, comparativ cu spectru chitosanului nativ, în Figura 79 și respectiv, Figura 80. Toate probele de chitosan cianoetilati (CNC) prezintă o bandă de absorbție caracteristică la aproximativ 2250 cm^{-1} , care este atribuită vibrațiilor de întindere a legăturii triple din grupele cian ($\text{-C}\equiv\text{N}$) (Zhou et al., 2010, Dong et al., 1999, Mishra et al., 2007).

Chitosan cianoetilati CNC-1: Intensitatea mare a picului de la 2249 cm^{-1} indică faptul că reacția de adiție decurge concomitent cu o reacție de polymerizare în lanț, ceea ce conduce la obținerea unui complex de tipul chitosan-poliacrilonitril. Mai mult de atât, benzile de absorbție din intervalul $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, care sunt specifice vibrațiilor de întindere a grupelor -OH din chitosanul nativ, scad în intensitate.

Chitosan cianoetilati CNC-2: Analiza spectrului FTIR al derivatului CNC-2 (Figura 80) arată apariția a două benzi spectrale: una la 2253 cm^{-1} caracteristică pentru legătura $\text{-C}\equiv\text{N}$ și alta la 1456 cm^{-1} , bandă caracteristică legăturii C-N. Apariția acestor benzi spectrale este în concordanță cu datele publicate în literatură (Nada et al, 2002)

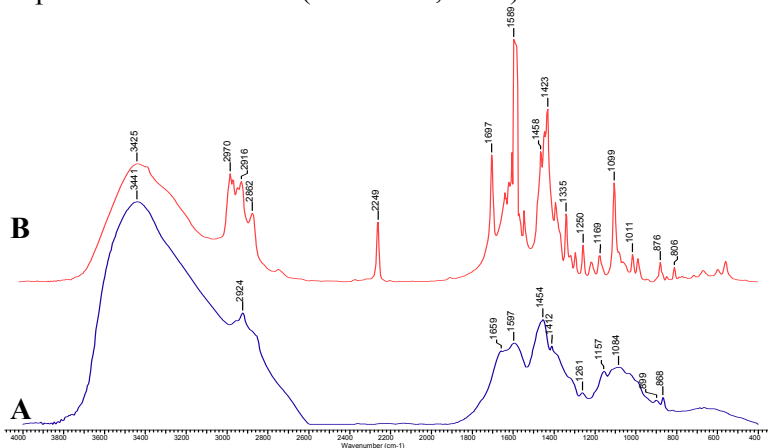


Figura 79: Spectrul FT-IR al chitosanului nativ (A) și al chitosanului cianoetilati CNC-1 (B)

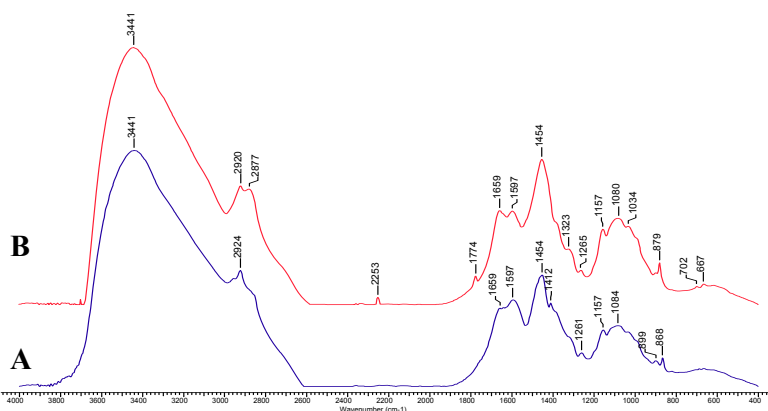


Figura 80: Spectrul FT-IR al chitosanului (A) și al derivatului cianoetilati CNC-2 (B)

Intensitatea picului de la 2253 cm^{-1} și intensitatea relativ ridicată de la 1597 cm^{-1} , specifică pentru întinderile legăturii carbon-carbon din vecinătatea grupării nitril ($\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$), precum și a picului de la 879 cm^{-1} specific celor două grupe metilen introduse, confirmă un grad de substituție relativ ridicat.

6.3.2. Analiza ^1H -RMN a chitosanului nativ și a derivaților cianoetilați

Spectrele ^1H -RMN ale chitosanului nativ și ale derivaților de chitosan cianoetilati sunt prezentate în Figurile 81 - 83. Semnalele din intervalul 2,6 - 2,9 ppm sunt atribuite protonilor din grupările metilen, aflate în imediata vecinătate a grupării nitril $-(\text{CH}_2)_2\text{-CN}$. S-a constatat că aceste picuri cresc în intensitate odată cu creșterea gradului de substituție a derivatului cianoetilati (probe obținute cu rapoarte crescătoare chitosan/acrilonitril). În cazul probelor CNC-1, sintetizate în mediu eterogen, metodă studiată mai mult, rezultatele sunt în concordanță cu datele prezentate în literatură (Zhou et al., 2010). Benzile din intervalul 2,9 – 4,0 ppm sunt atribuite grupelor metilen din imediata vecinătate a legăturii eterice precum și a protonilor din ciclul amino-glucozidic.

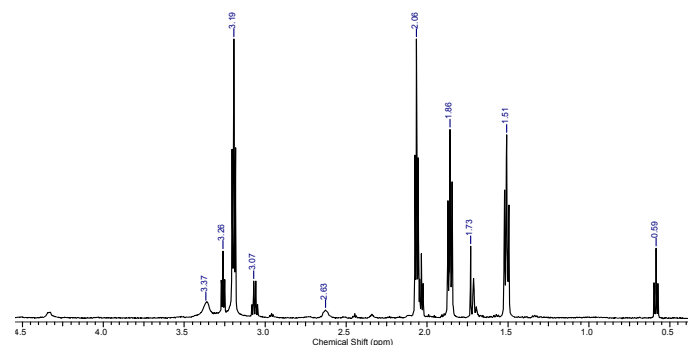


Figura 82: Spectrul ^1H -RMN al derivatului de chitosan cianoetilati CNC-1

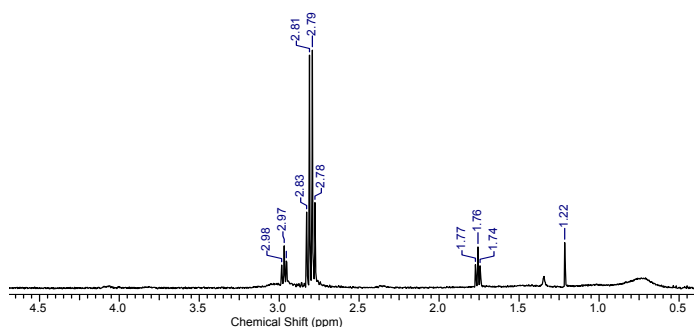


Figura 83: Spectrul ^1H -RMN al derivatului de chitosan cianoetilati CNC-2.

Spectrele RMN pentru probele CNC-1 confirmă ipoteza desfășurării unor reacții secundare prin prezența unor picuri cu o intensitate foarte slabă (în intervalul 5,2 – 5,8 ppm), care nu sunt specifice structurii cianoetil-chitosanului, ci mai degrabă unor compuși intermediari. Aceste picuri sunt atribuite protonilor grupelor metilen din structura imidei și a acidului carboxilic care se pot forma prin reacții secundare (vezi Figura 70).

6.3.3. Analiza ^{13}C -RMN a chitosanului nativ și a derivaților cianoetilați

Chitosan cianoetilati CNC-1: Picurile reprezentative pentru compușii cianoetilați (Figura 85) de la 118,94 ppm sunt semnalele atomului de carbon din gruparea cian ($-\text{CN}$), iar picurile de la 23,53 ppm sunt caracteristice vibrațiilor atomilor de carbon ai grupării metilen din vecinătatea grupei cian ($-\text{CH}_2\text{-CN}$) (Zhou et al., 2010).

Vibrațiile atomilor din poziția C6, atât substituiți cât și cei nesubstituiți, apar în intervalul 60 - 69 ppm. Ca și în cazul chitosanului nativ (picul 179 ppm – Fig. 84), în spectrul CNC-1 apare

un pic foarte intens la valoare de 175 ppm, care este specific atomului de carbon din gruparea acetil în cazul chitosanului și respectiv, din gruparea carboxil în cazul CNC-1, indicând desfășurarea unor reacții secundare (Figura 75). La valorile 27,1 ppm și 36,8 ppm apar atomii de carbon echivalenți din structura lanțului de poli-acrilonitril ce a fost grefat pe lanțul de chitosan.

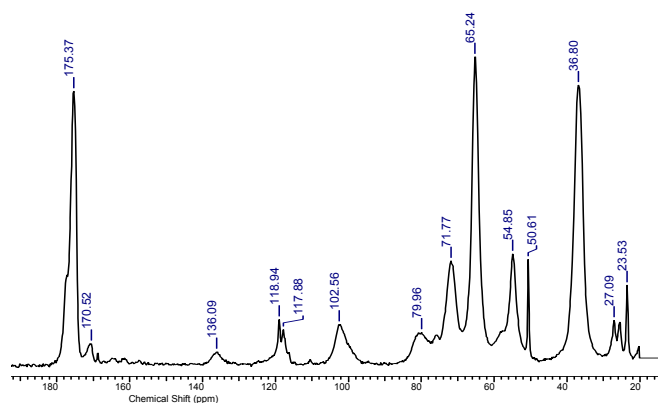


Figura 85: Spectrul ^{13}C -RMN al chitosanului cianoetilat CNC-1

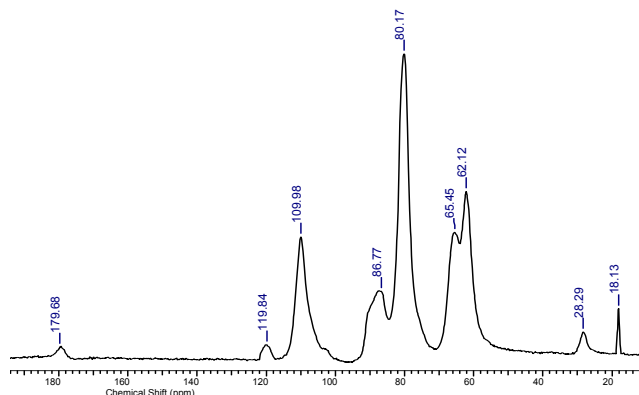


Figura 86: Spectrul ^{13}C -RMN al derivatului de chitosan cianoetilat CNC-2

Chitosanul cianoetilat CNC-2 (Figura 86): În cazul derivatului de chitosan cianoetilat CNC-2 apar doar trei picuri în plus față de spectrul chitosanului nemodificat: picul de la 119,84 ppm este specific vibrațiilor legăturii C-N din gruparea cian; picul 18,13 ppm cu o intensitate relativ ridicată aparține atomilor de carbon din grupele metilen introduse în molecula chitosanului; carbonul din poziția C6 substituit apare la valoarea de 65,45 ppm, indicând faptul că adicția a fost orientată doar la grupa hidroxil din poziția C6.

6.3.4. Analiza termică a chitosanului și a derivaților cianoetilați

Evaluarea stabilității termice a polimerilor este considerată o metodă utilă de caracterizare a acestora, deoarece comportarea lor la tratamente termice depinde de proprietățile fizico-chimice, care la rândul lor sunt determinate preponderent de combinațiile de unități funcționale din structura chimică (Filfield and Kealy, 1995). În acest studiu, analiza termică a derivaților cianoetilați de chitosan s-a realizat pentru a obține informații privind probabilitatea eliminării unor substanțe toxice, cum ar fi acidul cianhidric (HCN), atunci când astfel de compuși sunt supuși degradării termice.

În termenul general de analiză termică sunt întrunite mai multe tehnici în funcție de proprietatea studiată. Având în vedere utilizarea potențială a acestor clase de compuși în domeniul papetar, caracterizarea derivaților de chitosan cianoetilat din punctul de vedere al

stabilității termodinamice s-a realizat prin două tehnici: măsurarea pierderilor de masă în urma tratamentelor termice (termograma TGA) și măsurarea fluxului de căldură (termograma DSC). Intervalele de temperatură s-au ales având în vedere temperaturile la care acești compuși ar putea fi supuși în etapele de fabricație și utilizare a hârtiei și cartonului. În tabelul 21 sunt sintetizate datele privind capacitatea calorică a probelor analizate, calculate din termogramele DSC.

Tabelul 21: Intervalele de temperatură și capacitatea calorică a probelor de chitosan cianoetil

Proba	Interval temperatură I (30-200 °C)			Interval temperatură II (200-400 °C)		
	T _{max} (°C)	T _{min} (°C)	Cp (J/g)	T _{max} (°C)	T _{min} (°C)	Cp (J/g)
Chitosan	68.2	121.8	371.3	287.5	306.4	250.5
CNC-2	93.7	126.1	393.6	203.4	219.9	24.1
				249.4	272.8	139.9
CNC-1	58.29	101.0	94.0	189.7	228.4	55.0
	148.9	153.2	29.8	248.1	268.5	55.8
				296.3	321.8	110.4

Chitosan nativ: În cazul chitosanului nativ picul endotermic cu maximumul la $T = 121,84$ °C din primul interval de temperatură (30-200 °C) este asociat cu pierderea de masă a apei de cristalizare, iar picul exotermic cu maximumul la $T = 287,43$ °C din cel de al doilea interval de temperatură (200-400 °C) este corespunzător dezacetilării (în primă fază) și degradării chitosanului (în cea de-a doua fază). Apa de cristalizare are o proporție de până la 7% din masa chitosanului, iar degradarea și dezacetilarea termică a chitosanului este înregistrată în intervalul de temperatură 280-400 °C. Aceste date sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate (Qu *et al*, 2000, Sazanov *et al*, 2007).

Derivații CNC-1: Derivații de chitosan cianoetil obținuți în mediu eterogen prezintă o degradare termică în cinci trepte: prima treaptă de degradare corespunde eliminării apei de cristalizare, care are o pondere de circa 5%; în treapta a doua, începând de la temperatura de 150°C, derivatul este caracterizat printr-o degradare endotermică corespunzătoare formării ionului cian; iar în următoarea etapă, de la 180 °C ionul cian formează acidul cianhidric. Intensitatea picului arată că practic sunt două tipuri de polimer, grefate între ele, chitosanul nativ și poli-acrilonitrilul format prin reacții secundare în procesul de cianoetilare. Treapta de la 250 °C arată o reacție de degradare prin dezacetilare termică, iar treapta de la 296 °C arată o degradare a polimerului natural.

Derivații CNC-2: Comportarea la degradare termică a derivatului cianoetil obținut în mediu omogen este intermediară chitosanului nativ și derivatului cianoetil CNC-1: aceasta se caracterizează prin formarea acidului cianhidric analog cu CNC-1, dar lipsa produsului secundar poli-acrilnitril face ca degradarea să se finalizeze la circa 800 °C.

Concluzie: Se poate aprecia că în domeniul de temperatură utilizat curent la uscarea hârtiei (90 – 120 °C) derivații de chitosan cianoetil sintetizați nu se degradează și nu eliberează ionul cian). Totuși, rezultatele analizei termice nu poate fi clar interpretat pe baza unei singure serii de experimente, și o investigație în detaliu a acestor aspecte este necesară pentru definirea domeniilor de aplicație.

6.3.5. Evaluarea activității antimicrobiene a derivaților de chitosan cianoetilat

Unul din obiectivele propuse în acest studiu este creșterea activității antimicrobiene a chitosanului prin introducerea grupelor cian în moleculă. Evaluarea proprietăților antimicrobiene ale chitosanului (referință) și ale derivaților de chitosan cianoetilat a fost efectuată atât pe filme solide (chitosan sau chitosan cianoetilat) cât și pe filme lichide (soluții de chitosan sau chitosan cianoetilat, preparate în mediu slab acid de acid acetic). În studiu s-a lucrat cu soluții de diferite concentrații pentru chitosan nativ și respectiv, chitosan cianoetilat. Aceleași soluții au fost utilizate pentru obținerea filmelor solide. Următoarele tipuri de soluții au fost obținute:

- soluție de hidroxipropil-metil-celuloză - HPMC (proba – martor pozitiv), cu o concentrație de 5% (w/w)
- soluție de chitosan nativ (CS) (5% / HPMC)
- soluție de CNC-1 (5% / HPMC)
- o soluție de CNC-2 (5% / HPMC)

6.3.5.1 Evaluarea activității antimicrobiene pe filme lichide

Rezultatele testelor antimicrobiene efectuate în mediul lichid arată clar că derivații de chitosan cianoetilat au un nivel de inhibare mai mare decât chitosanul nativ. Se constată o creștere a activității în timp, atât în cazul inoculării filmelor cu *S. Typhimurium* (bacterii gram-negative), cât și cu *L. Innocula* (bacterii gram-pozitive). Creșterea activității în timp s-ar putea datora eliminării treptate a ionului cian în mediul lichid care suplimentează activitatea antimicrobiană a chitosanului.

Derivatul CNC-1 are un nivel de inhibare foarte mare pentru ambele tipuri de bacterii, în timp ce derivatul CNC-2 este foarte eficient în cazul bacteriilor gram-negative înregistrând o inhibare de 100% după 24 h (Fig. 89 -90). Dar în cazul bacteriilor gram-pozitive nivelul de inhibare scade practic liniar (Fig. 90) demonstrând faptul că probabil nu sunt suficiente grupări cian pentru o inhibare de lungă durată. Totuși se poate concluziona faptul că derivații de chitosan cianoetilat au un nivel de inhibare net superior chitosanului nativ în intervalul de timp 0-48 h.

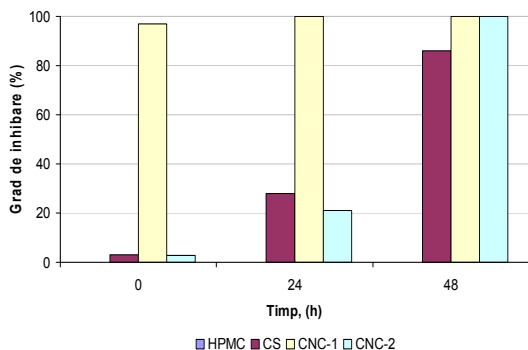


Figura 89: Activitatea antimicrobiană a probelor CNC-1 și CNC-2 asupra *S. typhimurium*

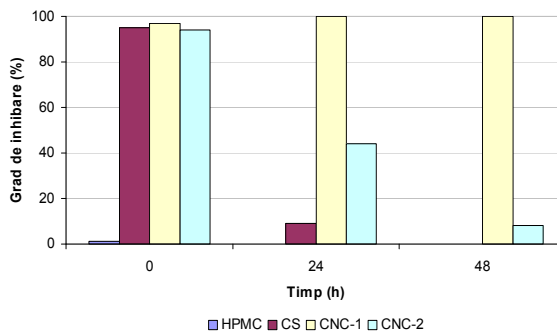


Figura 90: Activitatea antimicrobiană a probelor CNC-1 și CNC-2 asupra *L. innocula*.

6.3.5.2. Evaluarea activității antimicrobiene pe filme solide

În cazul testelor efectuate pe filme solide (Figurile 91- 92) s-a observat un comportament total diferit de cel înregistrat în cazul testelor efectuate pe filme lichide. Proba CNC-1 înregistrează o creștere a nivelului de inhibare de aproximativ 70 % după 24h, și după 48 h nivelul de inhibare scade cu circa 30% în cazul bacteriilor gram-negative. În acest caz, derivatul CNC-2 are o eficiență de circa 85% după 24h, iar odată cu trecerea timpului nivelul de inhibare crește cu 91%. Activitatea antimicrobiană a derivatului CNC-2 după 48h este comparabilă cu cea a chitosanului după 24h, prezentând o creștere a activității în timp.

Derivatul CNC-1 prezintă un nivel de inhibare de circa 45% (după 24h) în cazul bacteriilor gram-pozitive (*Listeria innocula*). Activitatea antimicrobiană se diminuează în timp cu 50%,

ajungând la același nivel înregistrat în cazul probelor de chitosan nemodificat, care este doar 8%. În schimb, derivatul CNC-2 prezintă valori foarte ridicate a nivelului de inhibare, între 90% și 100%, pentru bacterii gram pozitive. În primă fază (în momentul inoculării) derivatul CNC-2 se comportă la fel cu chitosanul nemodificat și derivatul CNC-1, dar după 24h se constată o creștere bruscă a nivelului de inhibare (100%), care se menține pe toată durata de testare ($t = 48h$).

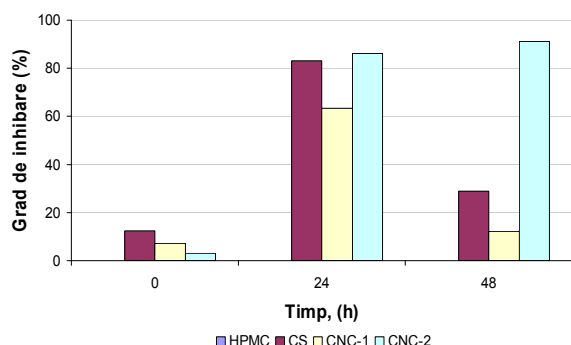


Figura 91: Activitatea antimicrobiană a probelor CNC-1 și CNC-2 asupra *S.Typhimurium*.

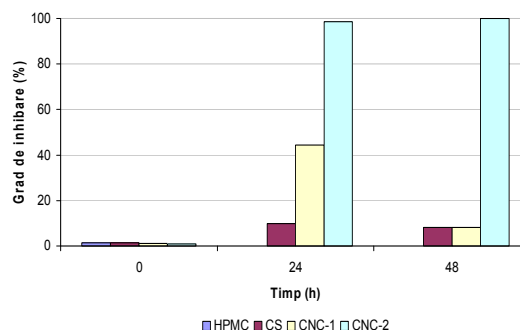


Figura 92: Activitatea antimicrobiană a probelor CNC-1 și CNC-2 asupra *L.Innocula*.

6.4. Concluzii

Analizele spectrofotometrice au evidențiat o influență ridicată a temperaturii de lucru asupra rezultatelor sintezei derivaților de chitosan cianoetilat (CNC): când sinteza are loc în mediu eterogen (CNC-1), la temperaturi mari ($55^{\circ}C$), reacțiile secundare sunt intense și conduc la produși cu grad mare de impurificare; când sinteza are loc în mediu omogen (CNC-2), la temperaturi mici ($5^{\circ}C$), randamentul reacțiilor secundare este practic neglijabil și compușii prezintă puritate mai ridicată.

Activitatea antimicrobiană a chitosanului nemodificat prezintă rezultate bune în cazul testelor pe filme lichide, datorită protonării grupelor amino libere și a mobilității lanțurilor de polimer în soluții slab acide. În cazul filmelor activitatea sa biologică scade exponențial ajungând la valori comparabile cu ale probelor martor.

Testele antimicrobiene realizate pe tipuri de bacterii gram-negative și gram-pozitive au reliefat nivele ridicate ale capacității de inhibare pentru ambele tipuri de derivați de chitosan cianoetilat. În general, s-a observat o capacitate de inhibare mai mare în mediu lichid pentru derivatul CNC-1, obținut în mediu eterogen, în timp ce derivatul CNC-2, sintetizat în mediu omogen, s-a dovedit a fi mai eficient în cazul filmelor solide. Astfel se întrevăd aplicații diferite pentru cele două tipuri de chitosan cianoetilat:

- CNC-1 ar putea fi aplicat ca biocid pentru controlul activității microbiene în circuitul mașinii de hârtie (mediu lichid);
- CNC-2 ar putea fi aplicat în diferite formule de acoperire la suprafață a hârtiei (filme solide).

7. Concluzii generale

7.1. Concluziile studiului de literatură

Principalul obiectiv al studiilor derulate în cadrul acestei teze de doctorat este modificarea chimică a chitosanului în scopul obținerii unor derivați multifuncționali cu proprietăți specifice (hidrofobe, coagulante, antimicrobiene) pentru aplicații în procesul de fabricare și/sau finisare a produselor papetare. În prima etapă, pe baza datelor din literatură s-au identificat tipurile de aditivi chimici convenționali (de sinteză și naturali) ce sunt utilizați frecvent în fabricarea hârtiilor, funcțiile lor și mecanismele prin care se asigură aceste funcții, remarcându-se următoarele aspecte:

- Studiarea și înțelegerea mecanismelor de interacțiune a aditivilor utilizați în fabricarea hârtiei este foarte importantă, deoarece aceste mecanisme au un impact major atât asupra funcționării mașinii de fabricat hârtie, cât și asupra proprietăților produsului finit.

- Compoziția chimică, încărcarea ionică, masa moleculară și comportarea fizico-chimică a aditivilor trebuie să fie adecvate cerințelor impuse de anumite sortimente de hârtie și implicit de procesul tehnologic utilizat pentru fabricarea acestora.

- Mecanismele de interacțiune dezvoltate de către aditivi cu componenții pastei de hârtie sunt în strânsă concordanță cu structura lor chimică, cu masa moleculară, cu prezența anumitor grupe funcționale în moleculă. Aditivii cu grupe funcționale cationice în structura lor sunt cei mai eficienți în procesul de fabricare a hârtiei, având o afinitate crescută pentru componenții pastei de hârtie, care în majoritatea cazurilor au densitate de sarcină negativă.

- Selectarea aditivilor optimi pentru atingerea unor obiective prestabilite trebuie să se facă ținând cont de variabilele sistemului de fabricație, cum ar fi: pH-ul, încărcarea ionică a componenților pastei (fibre, material fin și material de umplere, substanțe coloidale și dizolvate), suprafața specifică a acestor componenți și reactivitatea acestora.

- Studiul de literatură a relevat de asemenea o serie de dezavantaje ale aditivilor convenționali, așa cum sunt: limitele domeniului de pH, biodegradabilitatea, reciclabilitatea, toxicitatea, și nu în ultimul rând consumul de resurse fosile.

- Pe de altă parte, s-a evidențiat faptul că dacă s-ar elimina aditivii chimici din sistemele de fabricare a hârtiei, impactul asupra mediului nu se reduce, ci dimpotrivă emisiile poluante și consumurile specifice de materii prime și energie ar crește considerabil, iar competitivitatea ar fi compromisă.

- În acest context, chitosanul a fost identificat ca fiind un compus cu potențial foarte mare de dezvoltare a unor derivați multifuncționali ce pot fi utilizați ca bioaditivi la fabricarea hârtiei. Chitosanul prezintă un interes deosebit în vederea înlocuirii aditivilor convenționali deoarece se obține dintr-o resursă naturală și regenerabilă, și întrunește o serie de proprietăți specifice cum ar fi biodegradabilitatea, biocompatibilitatea, nontoxicitatea și încărcarea cationică naturală.

- Modificarea chimică permite obținerea unor derivați de chitosan care pe lângă proprietățile de bază ale chitosanului prezintă proprietăți specifice datorate grupelor funcționale noi introduse. Astfel, considerând tendințele actuale de fabricare a hârtiei în mediul neutru/slab alcalin, o proprietate de bază pe care trebuie să o îndeplinească derivații de chitosan pentru a putea fi utilizați în aplicații practice din acest domeniu este solubilitatea și densitatea de sarcină cationică la pH neutru/slab alcalin.

Studiul de literatură a permis identificarea derivaților de chitosan care prezintă interes pentru domeniul papetar, precum și a metodelor de sinteză și caracterizare a acestora, din perspectiva unor aplicații specifice din domeniul fabricării hârtiei. Plecând de la aceste constatări, cercetările de laborator au fost orientate în următoarele direcții:

- Evaluarea parametrilor chimici și fizici care influențează proprietățile chitosanului
→ studiul interacțiunilor chitosan-apă.

○ Studii privind sinteza, caracterizarea și aplicațiile chitosanului și a derivaților săi ca bio-aditivi în domeniul papetar, incluzând:

→ Obținerea, caracterizarea și testarea aplicațiilor unor derivați de chitosan alchilat, care să poată înlocui sistemele convenționale de aditivi pentru hidrofobizarea hârtiei, și în același timp să asigure alte funcții așa cum sunt cele de polielectrolit cationic și aditiv pentru rezistență în stare uscată;

→ Obținerea, caracterizarea și testarea aplicațiilor unor derivați de chitosan cuaternizat, cu densitate de sarcină cationică mare, care să poată fi utilizați ca aditivi pentru coagulare/floculare în partea umedă a mașinii de fabricat hârtie;

→ Obținerea, caracterizarea și testarea aplicațiilor unor derivați de chitosan cu proprietăți antimicrobiene și antifungice, care să poată fi utilizați ca aditivi pentru controlul activității microbiene în circuitul mașinii de fabricat hârtie, precum și pentru tratarea la suprafață a unor sortimente de hârtii speciale.

7.2. Studiul interacțiunilor apă-chitosan

Analiza spectrelor de relaxometrie RMN oferă posibilitatea de a caracteriza dinamica moleculelor de apă și a moleculelor de solvent încorporate în structura filmelor de chitosan prin evaluarea timpului de relaxare spin-spin (T_2). Valorile mici ale timpului de relaxare T_2 sunt atribuite moleculelor de apă care interacționează puternic cu lanțurile moleculare ale polimerului, numită "apa legată". Valorile intermediare ale T_2 sunt atribuite moleculelor de apă localizate în porii din structura filmului. Prin creșterea cantității de apă, rețeaua constituită din lanțurile de polimer și moleculele de acid se extinde și favorizează intensificarea procesului de difuzie a apei, care determină creșterea timpului de relaxare T_2 la valori specifice pentru apă "liberă" care formează în ultimă instanță rețele de tip hidrogel.

În acest studiu, analiza RMN a fost aplicată pentru a analiza influența tipului de acid și a masei moleculare a chitosanului asupra interacțiunilor dintre apă și filmele de chitosan:

○ Rezultatele au arătat o influență slabă a masei moleculare a chitosanului asupra interacțiunilor film de chitosan - apă. Unele diferențe apar numai între chitosanul cu masă moleculară mică și cei cu masă moleculară medie și mare → filmele pe bază de chitosan cu masă moleculară mică își pierd starea solidă devenind geluri la creșterea umidității relative, fenomen care nu este semnificativ în cazul chitosanului cu masă moleculară medie și mare.

○ Spre deosebire de masa moleculară a chitosanului, tipul de acid utilizat pentru a obține filmele are un impact major asupra comportamentului filmelor în procesele de sorbție a apei:

→ Filmele cu molecule de acetat au capacitatea de a forma legături de hidrogen suplimentare inter-lanțuri și de a crea rețele polimorfe cu capacitate scăzută de absorbție a apei. Aceste filme prezintă un timp de relaxare (T_2) mic și necesită o umiditate relativă ridicată ($\geq 80\%$) pentru destabilizare;

→ Datorită conformației sterice a acidului citric și a ionilor citrat, filmele chitosan/acid citric sunt organizate în rețele spațioase, cu pori mari, care îi conferă filmului de chitosan capacitate mare de a îngloba apa "intermediară" în intervalul de umiditate relativă 50%-80%. Filmele sunt caracterizate prin timpi de relaxare (T_2) cu valori medii necesitând o cantitate mai mică de apă pentru a face posibilă tranziția solid-gel;

→ Conformația asimetrică a moleculei de acid lactic și prezența unei grupări hidroxil suplimentare conduce la obținerea unor filme chitosan / acid lactic cu eterogenitate mare, care au proprietatea de a îngloba o cantitate mare de apă în structura lor;

→ În intervalul de 50% - 80% umiditate relativă (HR), stabilitatea filmelor de chitosan scade în funcție de tipul de acid, în următoarea ordine: acetic > citric > lactic. Această ordine reflectă capacitatea complexilor chitosan / acid de a absorbi apa "intermediară", apă care conduce în final la starea de gel a filmelor.

- Influența tipului de acid ar putea fi utilizată în obținerea unor filme cu proprietăți predeterminate în funcție de domeniul de aplicație sau pentru prepararea unor compozite multistrat, în care ar putea fi exploatate proprietățile specifice ale fiecărui tip de complex chitosan-acid (ex. tratarea la suprafață a hârtiei pentru ambalarea diferitor alimente).

- Evaluarea unghiului de contact și a indicelui de cristalinitate a filmelor de chitosan au confirmat în mare parte rezultatele studiului de relaxometrie RMN, evidențiind faptul că mecanismele de interacțiune apă-complex chitosan/acid sunt influențate dominant de tipul de acid.

7.3. Derivați de chitosan N-alchilat

Studiul privind interacțiunile apă-chitosan furnizează informații privind influența grupelor hidrofile libere de tipul amino și hidroxil din structura chitosanului, care sunt direct răspunzătoare de capacitatea de a interacționa cu moleculele de apă. Astfel, se apreciază că pentru a obține derivați de chitosan cu capacitate de hidrofobizare a hârtiei (creșterea unghiului de contact la suprafața fibrelor celulozice) este necesar să se reducă proporția grupelor hidrofile din structura chitosanului, prin grefarea unor lanțuri alchil la grupele hidroxil din pozițiile C3 și C6 sau la grupele amino libere.

7.3.1. Sinteză și caracterizarea derivaților de chitosan alchilat

- Modificarea chimică a chitosanului prin reacții de aminare reductivă, un tip de reacție selectivă (specifică numai pentru grupele amino libere din structura chitosanului) a permis obținerea unor derivați de chitosan N-alchilat cu proprietăți specifice, care îi recomandă ca aditivi cu aplicații domeniul papetar:

- În urma reacției de N-alchilare, hidrofilia chitosanului nativ a fost diminuată prin grefarea de grupări funcționale hidrofobe (radicali alchil) pe grupele funcționale hidrofile (amino primare - C2) și hidroxil primare (C6) și secundare (C3) libere din structura chitosanului, demonstrate de rezultatele analizelor spectrale FT-IR și RMN;

- Gradul de substituție și proprietățile derivaților de chitosan obținuți au fost determinate prin metode spectrofotometrice și gravimetrice. Pentru determinarea gradului de substituție și a optimizării proceselor de obținere după o prealabilă purificare a fost utilizată o metodă nouă, practică și în același timp convenabilă din punctul de vedere al rapidității și disponibilității - analiza FTIR. Metoda propusă a fost verificată prin metoda convențională bazată pe spectre ¹H-RMN.

- Având în vedere potențialul de aplicare a derivaților de chitosan alchilat pentru tratarea la suprafață a hârtiei, s-a considerat de interes evaluarea comportării reologice a soluțiilor de chitosan și a derivaților de N-alchil chitosan. Studiul reologic a furnizat informații prețioase cu privire la a două caracteristici reologice ale soluțiilor apoase ale derivaților de chitosan alchilat, care prezintă interes în tratarea la suprafață a hârtiei - viscozitatea și punctul de gel.

- Vâscozitatea dinamică a soluțiilor de N-alchil chitosan înregistrează creșteri importante comparativ cu vâscozitatea soluțiilor de chitosan nemodificat în condiții similare de concentrație și temperatură. Soluțiile prezintă în același timp o tixotropie evidentă și o comportare pseudo-plastică în condițiile de lucru stabilite. Această comportare este explicată prin faptul că în urma reacției de N-alchilare, fenomenele de respingere electrostatică dintre lanțurile polimerului scad în intensitate și crește numărul de interacțiuni fizice de tipul legături de hidrogen sau forțe Van de Waals, care cresc vâscozitatea soluțiilor;

- Profilul modulelor dinamice (modulul de acumulări și modulul de pierderi) în cazul chitosanului este specific rețelelor temporare, punctul de gel situându-se într-un interval de timp mic, pe când în cazul derivaților de chitosan N-alchil sunt specifice rețelelor permanente. Din

punct de vedere practic, derivații de chitosan N-alchilat prezintă un comportament mult mai stabil decât cele de chitosan nativ, respectiv necesită o perioadă mai mare de timp sau o scădere mai mare a temperaturii pentru a ajunge la punctul de gel;

→ Studiul a permis să se concluzioneze că pentru aplicații la suprafața hârtiei pot fi utilizate soluții de chitosan N-alchilat la concentrații cuprinse între 0 și 15 g/L și la pH neutru/slab alcalin, în condiții standard de lucru ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{ atm}$). În aceleași condiții de lucru, soluțiile de chitosan nativ pot fi aplicate numai la pH acid și la concentrații sub 5 g/L.

7.3.2. Evaluarea chitosanului alchilat pentru aplicații la fabricarea hârtiei

Într-o serie de experimente preliminare, derivatului de chitosan alchilat (cu lanț alchil C_8) a fost testat atât pentru aplicații în masă cât și pentru tratarea la suprafață a hârtiei. Rezultatele acestor teste au confirmat capacitatea chitosanului alchilat de a forma filme mai uniforme și cu hidrofilie mai mică, comparativ cu chitosanul, dar rezultatele nu au fost suficient de concludente. Având în vedere că în literatură nu există informații privind astfel de aplicații ale chitosanului alchilat, s-a considerat necesar să se aprofundeze investigațiile privind proprietățile de barieră ce pot fi realizate cu chitosan alchilat.

Obiectivul acestui studiu se referă la evaluarea influenței lanțului alchil și a gradului de substituție asupra capacității chitosanului alchilat de a dezvolta proprietăți de barieră ale hârtiei. Aplicațiile s-au realizat cu două formule de tratare la suprafață a hârtiei: soluții de polimer (chitosan și respectiv derivați de chitosan alchilat) și dispersii de carbonat de calciu în soluții de polimer.

- Rezultatele demonstrează că tratarea la suprafață a hârtiei cu derivații de chitosan alchilat conduce la dezvoltarea proprietăților de barieră la apă și vapori de apă, efectul fiind dependent de lungimea lanțului alchil grefat pe macromolecula chitosanului și în special de gradul de substituție.

→ Valorile obținute pentru unghiul de contact față de apă dovedesc faptul că prezența lanțurilor alchil are efect pozitiv în ceea ce privește conferirea proprietăților de barieră, unghiul de contact crește între 44% și 72% pentru derivații de chitosan alchilat ($C_{12} \rightarrow C_8$), în raport cu chitosanul nemodificat;

→ Creșterea lungimii lanțului alchil de la C_8 la C_{12} influențează negativ hidrofobicitatea suprafeței hârtiei. O explicație posibilă ar fi că lanțurile hidrocarbonat produc o reducere a numărului de legături de hidrogen inter- și intra-moleculare, iar acest efect plastifiant se intensifică odată cu creșterea lungimii acestora. În consecință, permeabilitatea la aer și capacitatea de absorbție a apei cresc odată cu lungimea lanțului hidrocarbonat. Astfel, reducerea cea mai consistentă a capacității de absorbție a apei este înregistrată în cazul derivatului cu lanțul cel mai scurt (C_8);

→ Gradul de substituție are o puternică influență asupra proprietăților de barieră dezvoltate de derivații de chitosan alchilat. Creșterea gradului de substituție produce amplificarea caracterului hidrofoab al filmelor și determină scăderea semnificativă a capacității de absorbție a apei.

→ Rezultatele confirmă proprietățile filmogene superioare ale chitosanului alchilat, comparativ cu chitosanul nemodificat și demonstrează că gradul de substituție are o influență puternică asupra caracterului hidrofoab al filmelor. Astfel, hârtiile tratate la suprafață cu derivatul C_8 (lanțul cel mai scurt) și grad de substituție mare prezintă o capacitate de absorbție a apei comparabilă cu cea a hârtiilor încheiate cu alchil dimer cetene sau alchenil anhidrida succinică, care sunt agenți de încheiere utilizați curent la fabricarea hârtiei în mediu neutru-alcalin.

- Introducerea carbonatului de calciu în formula de tratare determină o scădere puternică a capacității de absorbție a apei, în cazul tuturor derivaților alchilați:

→ Lungimea lanțului alchil și gradul de substituție nu influențează capacitatea de absorbție a apei, ceea ce indică faptul că interacțiunile polimer-carbonat de calciu limitează influența lungimii lanțului alchil și a gradului de substituție;

→ Proprietățile de barieră superioare ale hârtiilor tratate la suprafață cu dispersii de carbonat de calciu/polimer se datorează în mare măsură migrării particulelor de carbonat de calciu în porii de suprafața hârtiei, ceea ce produce o uniformizare a suprafeței substratului și astfel se reduce cantitatea de soluție absorbită în structura capilară a hârtiei.

○ Explicațiile privind efectele introducerii carbonatului de calciu în soluția de polimer sunt susținute de rezultatele privind indicele de transmisie a vaporilor de apă (WVTR):

→ În cazul aplicării soluțiilor de polimer, lungimea lanțului și gradul de substituție ale chitosanului alchilat au influență mult mai mică asupra indicelui WVTR, comparativ cu efectele asupra capacității de absorbție a apei;

→ În cazul formulelor de acoperire pe bază de dispersii polimer/ CaCO_3 , indicii de transmisie a vaporilor de apă au valori mai mici decât în cazul tratamentelor cu formule de acoperire pe bază de soluții de polimer;

→ Influența diferită asupra proprietăților de barieră la apă și respectiv, barieră la vaporii de apă, se datorează mecanismelor diferite: capacitatea de absorbție a apei este influențată mai mult de hidrofobicitatea suprafeței fibrelor celulozice, în timp ce viteza de transmisie a vaporilor depinde mai mult de mărimea și distribuția porilor de la suprafață.

7.4. Derivați de chitosan cuaternizat

7.4.1. Sinteză și caracterizarea derivaților de chitosan cuaternizat

○ Obținerea derivaților de chitosan cuaternizat s-a efectuat în sistem eterogen prin reacția dintre chitosan și Quat-188. Ca mediu de reacție pentru obținerea derivaților de chitosan cuaternar a fost utilizată apa ultra pură, acesta fiind un avantaj comparativ cu alte metode de obținere a derivaților cuaternari, unde sunt utilizați preponderent solvenți organici.

→ Metoda de sinteză utilizată prezintă unele avantaje, și anume: desfășurarea reacției în mediu neutru/alcalin; costul relativ mic al reactivilor utilizați; introducerea unei etape de evaporare a apei în procesul de obținere care permite reducerea cantităților de solvenți necesari pentru etapa de precipitare, reducând astfel costurile de obținere.

→ Producții de reacție au fost caracterizate prin spectroscopie FTIR, ^1H -RMN și ^{13}C -RMN, iar rezultatele obținute au permis calcularea gradului de cuaternizare, demonstrând că metoda de sinteză stabilită permite controlul gradului de substituție, obținându-se derivați cu grade de cuaternizare cuprinse în intervalul 90-98%.

7.4.2. Evaluarea derivaților de chitosan cuaternizat ca aditivi la fabricarea hârtiei

Derivații de chitosan cuaternizat au fost evaluați cu privire la eficiența de coagulare/floculare și respectiv, separare a materialelor coloidale și dizolvate (MCD) din apele uzate de la mașina de fabricat hârtie, în scopul reciclării apei limpezite și reducerii consumului de apă proaspătă. Toate experimentele s-au realizat cu apă de proces colectată de la fabrica de hârtie (în condiții reale) și au inclus două categorii de studii: - *studiul fenomenelor de coagulare/floculare* a solidelor în suspensie și a MCD prin metoda FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement); - *Evaluarea eficienței aditivilor de coagulare/floculare în instalația de flotație cu aer dizolvat (DAF)* prin măsurarea parametrilor apei la intrare și la ieșire din instalația DAF. Derivații de chitosan cuaternizat au fost testați comparativ cu două probe de chitosan nativ, precum și cu un sistem de aditivi pentru coagulare/floculare utilizat curent la

tratarea apelor de proces în instalația industrială – policlorura de aluminiu PAC în combinație cu un flocculant.

- Studiul privind eficiența derivaților de chitosan cuaternizat în instalația de limpezire a apei prin flotație cu aer dizolvat (DAF) a permis câteva concluzii practice importante:

- Derivații de chitosan cuaternizat prezintă eficiență ceva mai mică, comparativ cu chitosanul nemodificat, în ceea ce privește reducerea turbidității, a conținutului de substanțe solide în suspensie și a consumului chimic de oxigen după tratarea apei de proces. Dar, toți acești indicatori sunt substanțial îmbunătățiți în cazul chitosanului cuaternizat, comparativ cu sistemul curent de aditivi (PAC/flocculant).

- În cazul derivaților de chitosan cuaternizat, rezultate foarte bune s-au obținut în menținerea constantă a pH-ului în domeniul neutru, chiar deasupra valorii realizate cu PAC, care este un aditiv dezvoltat special pentru a funcționa în mediu neutru și a substitui astfel sulfatul de aluminiu. Evident, pH-ul scade semnificativ în cazul chitosanului nativ ceea ce explică și diferența cu privire la mecanismul de coagulare/floculare (scăderea turbidității).

- Studiul a arătat că există unele limite în ceea ce privește aplicarea acestor derivați de chitosan cuaternizat la tratarea apei de proces, aceștia fiind eficienți la adaosuri ceva mai mari decât chitosanul nemodificat. Dar aplicațiile derivaților de chitosan cuaternizat pot fi optimizate în continuare prin cuplarea cu adaosuri mici de chitosan și/sau într-un sistem cu microparticule anorganice care să îmbunătățească eficiența de floculare.

- Studiul fenomenelor de coagulare/floculare prin metoda FBRM a permis următoarele concluzii:

- Chitosanul nativ, la adaosuri relativ mici (<100 ppm) are un efect coagulant semnificativ, ilustrat de creșterea numărului de flocoane mici formate prin coagularea particulelor de MCD (<1μm). De asemenea, chitosanul nativ conduce la formarea de flocoane cu dimensiuni relativ mari (chitosanul cu Mw mică – flocoane de 1.5 ori mai mari, iar chitosanul cu Mw medie de 2.6 ori mai mari decât dimensiunile inițiale ale particulelor din sistemul analizat), ceea ce reflectă capacitatea de floculare foarte bună.

- Derivații de chitosan cuaternizat au capacitate de coagulare apropiată de cea a chitosanului nemodificat, dar sunt mai puțin eficienți decât acesta în fenomenele de agregare și formare de flocoane mari ce pot fi separate în instalațiile de limpezire. Acest fenomen poate fi explicat prin mecanismele diferite de acțiune ale chitosanului și respectiv ale chitosanului cuaternizat, care în principal se datorează pH-ului slab acid în cazul chitosanului nativ și respectiv, slab alcalin în cazul chitosanului alchilat.

- În mediu neutru/slab alcalin care este comun sistemelor de fabricație a hârtiei în prezent, eficiența de coagulare/floculare a derivaților de chitosan cuaternizat este mult mai bună decât a policlorurii de aluminiu (PAC).

Având în vedere alte proprietăți interesante ale derivaților de chitosan cuaternizat, așa cum ar fi activitatea antimicrobiană și capacitatea de a forma legături de hidrogen, precum și rezultatele privind eficiența de coagulare/floculare se poate afirma că chitosanului cuaternizat poate avea funcții multiple și sinergetice în sistemele de fabricare a hârtiei și respectiv, poate înlocui un număr mare de aditivi care se aplică simultan și uneori cu efecte asinergetice.

7.5. Derivații de chitosan cianoetilat

7.5.1. Sinteză și caracterizarea derivaților de chitosan cianoetilat

Chitosanul prin natura sa are activitate antimicrobiană, dar exploatarea acestei funcții în aplicații la fabricarea hârtiei este mult limitată de insolubilitatea chitosanului în mediu neutru/slab alcalin, care este mediul de desfășurare a operațiilor de fabricare și/sau tratare la

suprafață a hârtiei. În acest context, obiectivul acestui studiu a vizat obținerea unui derivat de chitosan solubil în apă, la care pierderea parțială a activității microbiene datorită modificărilor chimice să fie compensată și chiar îmbunătățită prin introducerea grupelor cian. S-au sintetizat două tipuri de derivați de chitosan cianoetilati prin schimbarea condițiilor de desfășurare a reacției de cianoetilarie. Derivații cianoetilați au fost caracterizați, comparativ cu chitosanul nativ, prin metode spectrofotometrice și termodinamice. Principalele concluzii cu privire la sinteză și caracterizare sunt:

- Analizele spectrofotometrice au evidențiat o influență ridicată a temperaturii de lucru asupra rezultatelor sintezei derivaților de chitosan cianoetilati (CNC):

- Când sinteza are loc la temperatură ridicată (CNC-1, 55 °C), reacțiile secundare sunt intense și conduc la un produs bicomponent de tipul poliacrilonitril/chitosan cu grad mare de impurificare. Acest lucru este evidențiat prin prezența în spectrele FTIR a unui pic intens la valoarea de 2250 cm⁻¹ specific pentru poliacrilonitril, iar în spectrele ¹³C-RMN a unui pic cu intensitate mare la valoarea de 178 ppm specific carbonului din grupele carboxil.

- Când sinteza are loc la temperaturi mici (CNC-2, 5 °C), randamentul reacțiilor secundare este practic neglijabil și compușii obținuți sunt mai puri. Sinteza se desfășoară prin obținerea unui intermediar de reacție (alcali chitosanul) ce conduce numai la obținerea unor derivați cianoetilați O-substituiți, păstrând astfel intacte grupele amino libere ce sunt responsabile pentru majoritatea proprietăților specifice chitosanului.

- Analiza termogramelor TGA și DSC a arătat că indiferent de metoda de sinteză, în urma reacțiilor de cianoetilarie a chitosanului se obțin produși stabili termic numai până la temperatura de 170 °C. Aceasta indică faptul, că utilizarea lor este indicată pentru aplicații în fabricarea hârtiei și cartonului pentru tratamente la suprafață, dar trebuie avut în vedere ca această temperatură să nu fie depășită pe durata utilizării produselor papetare.

7.6.2. Evaluarea activității antimicrobiene a derivaților cianoetilați

Evaluarea proprietăților antimicrobiene ale chitosanului (referință) și ale derivaților de chitosan cianoetilati a fost efectuată atât pe filme solide (chitosan sau chitosan cianoetilati), cât și pe filme lichide (soluții de chitosan sau chitosan cianoetilati). Evaluarea activității antimicrobiene s-a realizat pe două medii de cultură: bacterii gram-negative (*Salmonella Typhimurium*) și bacterii gram-pozitive (*Listeria Innocula*). Principalele concluzii ale studiului sunt:

- Activitatea antimicrobiană a chitosanului nemodificat este destul de mare în cazul testelor pe filme lichide, datorită protonării grupelor amino libere și a mobilității lanțurilor de polimer în soluții slab acide. Dar, în cazul filmelor solide activitatea sa biologică scade exponențial ajungând la valori comparabile cu ale probelor martor (film de hidroxipropil-metil celuloză – HPMC).

- Ambii derivați de chitosan cianoetilati (CNC-1 și CNC-2) prezintă efecte inhibitorii mult mai accentuate decât ale chitosanului nemodificat atât față de bacterii gram negative cât și față de cele gram-pozitive, dar există diferențe semnificative între cele două tipuri de chitosan cianoetilati.

- În cazul filmelor lichide, derivatul CNC-1 are un nivel de inhibare foarte mare pentru ambele tipuri de bacterii. Derivatul CNC-2 este foarte eficient în cazul bacteriilor gram-negative (inhibare de 100% după 24 h) în timp ce în cazul bacteriilor gram-pozitive nivelul de inhibare inițial este asemănător cu al chitosanului dar scade liniar în timp.

- În cazul filmelor solide s-a observat un comportament total diferit de cel înregistrat în cazul filmelor lichide. Derivatul CNC-1 înregistrează întâi o creștere a nivelului de inhibare după 24h, urmată de o scădere după 48 h, nivelul de inhibare pe toată perioada de 48 ore fiind foarte mic față de bacteriile gram-pozitive. Derivatul CNC-2 prezintă valori foarte ridicate ale nivelului

de inhibare față de bacterii gram pozitive, în timp ce față de bacterii gram-negative are o activitate mică în prima perioadă (comparabilă cu cea a chitosanului după 24h) care crește în timp.

○ Concluzia generală a acestui studiu este că derivații de chitosan cianoetilat pot avea aplicații potențiale la fabricarea hârtiei și cartonului, atât ca aditivi în masă pentru controlul activității antimicrobiene (CNC-1), cât și ca aditivi de tratare la suprafață a hârtiei pentru dezvoltarea proprietăților de barieră la atacul microbial (CNC-2). Mai mult de atât, activitatea antimicrobială a derivaților de chitosan cianoetilat poate fi exploatată și în alte domenii, cum ar fi industria textilă și industria lemnului.

Contribuții originale

Toate studiile realizate în cadrul tezei de doctorat sunt realizate în premieră deoarece în literatura de specialitate nu există o astfel de abordare a aplicațiilor chitosanului în domeniul fabricării hârtiei. Contribuțiile originale sunt probate prin următoarele realizări:

○ Conceperea și realizarea unui studiu de identificare a parametrilor care influențează interacțiunile apă-chitosan prin aplicarea în premieră a tehnicii de relaxometrie RMN pe filme de chitosan.

○ Dezvoltarea și aplicarea unei metode de evaluare a gradului de substituție a derivaților de N-achil chitosan, care se bazează pe analiza spectrelor FTIR. Este interesant de menționat că relația de calcul propusă a fost inclusă într-un articol, publicat în anul 2011, iar în 2012 o altă publicație propune această metodă de calcul a gradului de substituție (referința?).

○ Analiza influenței lungimii lanțului alchil și a gradului de substituție ale derivaților de chitosan hidrofobizat (chitosan N-alchilat) asupra funcționalității acestora în diferite aplicații în masă sau pentru tratamente la suprafață a hârtiei, așa cum sunt: agent de încheiere, aditiv pentru îmbunătățirea rezistenței hârtiei, sau aditiv pentru conferirea unor proprietăți de barieră la apă și vapori de apă.

○ Sinteza derivaților de chitosan cuaternizat cu densitate de încărcare cationică mare în mediu neutru/slab alcalin, care au eficiență de coagulare/floculare la limpezirea apelor uzate de la fabricarea hârtiei. Testarea acestor derivați în condiții reale (apă de la mașina de fabricat hârtie) a demonstrat că chitosanul cuaternizat are capacitate de coagulare/floculare mult mai mare decât cea a policlorurii de aluminiu (PAC), care este aditivul convențional pentru tratarea apelor uzate în mediu neutru/slab alcalin. În plus, chitosanul cuaternizat poate contribui la reducerea activității antimicrobiene și la îmbunătățirea caracteristicilor de rezistență ale hârtiei.

○ Stabilirea unor metode de sinteză și evaluare a derivaților de chitosan cianoetilat cu activitate antimicrobială în diferite condiții de mediu, pentru aplicații la fabricarea hârtiei. Metoda de evaluare dezvoltată în acest studiu s-a dovedit a fi reproductibilă pentru demonstrarea capacității derivaților de chitosan cianoetilat de a reduce viteza de multiplicare/dezvoltare a bacteriilor gram-pozitive și gram-negative, atât pe filme lichide, cât și pe filme solide.

Bibliografie selectivă

- Andriyanova N. A., Smirnova L. A., Semchikov Yu. D., Kiriyanov V. N., Zaborshchikova V., Uriyash V. F., Vostokov N. V., (2006) Synthesis of Cyanoethyl Chitosan Derivatives, *Polymer Science*, 48, 5, 483–488.
- Arvanitoyannis I. S., (1999) Totally and partially biodegradable polymer blends based on natural and synthetic macromolecules: preparation, physical properties, and potential as food packaging materials. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics C*, 39, 205–271.
- Arvanitoyannis I.S., Nakayama A., Aiba S., (1998) Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers*, 37, 371–382.
- Belalia R., Grelier S, Benaissa M., Coma V., (2008) New Bioactive Biomaterials Based on Quaternized Chitosan, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 1582–1588.
- Benali M., Gerbaud V, Hemati M., (2009) Effet des paramètres thermodynamiques et opératoires sur la granulation humide à fort taux de cisaillement, In: *Formulation des Solides Divisés*. EDP Sciences, Les Ulis, 42-52.
- Bhagwat M., Shah P., Ramaswamy V., (2003) Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder by amorphous citrate route, *Materials Letters*, 57, 1604– 1611.
- Bobu E., Ciolacu F., Parpalea R., (2002) Prevention of colloidal material accumulation in short circulation of paper machine, *Wochenblatt fur Papierfabrikation*, 22, 130, 1510.
- Bobu E., Desbrieres J., Nicu R., (2010) Papermaking bio-additives based on chitosan, PTS Symposium Applied Interface Chemistry, Munich, Germania, Febr. 9-10.
- Bordenave N., Grelier S., Coma V., (2010) Hydrophobization and Antimicrobial Activity of Chitosan and Paper-Based Packaging Material, *Biomacromolecules*, 11, 88–96.
- Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Arguëlles-Monal W., Desbrieres J., Rinaudo M., (2001) An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization, *Polymer*, 42 (8), 3569–3580.
- Desbrieres J., (2002) Viscosity of Semiflexible Chitosan Solutions: Influence of Concentration, Temperature, and Role of Intermolecular Interactions, *Biomacromolecules*, 3, 342-349.
- Desbrieres J., (2004) Autoassociative natural polymer derivatives: the alkylchitosans. Rheological behaviour and temperature stability, *Polymer*, 45, 3285–3295.
- Dong Y., Yuan Q., Wu Y., Wang M., (2000) Studies on the Effect of Substitution Degree on the Liquid Crystalline Behavior of Cyanoethyl Chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 2057–2061.
- Dutta P. K., Ravikumar M. N. V., Duta J., (2004) Chitin and chitosan for versatile applications, *JMS Polymer*, 42, 307.
- Elena Bobu, Raluca Nicu, **M. Lupei**, FL. Ciolacu, J. Desbrières., (2011) Synthesis And Characterization Of N-Alkyl Chitosan For Papermaking Applications cellulose, *Cellulose Chemistry and Technology*. 45, (9-10), 619-625.
- Focher B., Beltrame P. L., Naggi A., Torri G., (1990) Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash treatments. Reaction kinetics and structure modifications, *Carbohydrate Polymers*, 12, (4), 405-418.
- Gronwald O., Snip E., Shinkai S., (2002) Gelators for organic liquids based on self-assembly: a new facet of supramolecular and combinatorial chemistry, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 148-156.
- Guilbert S, Gontard N, Gorris L.G.M., (1996) Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm Wiss Technol*, 29, 10–17.
- Guilbert S., Cuq B., Gontard N., (1997) Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials, *Food Additives and Contaminants*, 14 (6-7), 741-751.

- Henriette M., Azeredo C., de Britto D., Odilio B. G., (2010) *Chitosan Edible Films and Coatings - A Review*. Samuel P. Davis. Chitosan: Manufacture, Properties and Usage. s.l. : Nova Science Publishers.
- Krikorian V., Pochan D. J., (2003) Poly (L-Lactic Acid)/Layered Silicate Nanocomposite: Fabrication, Characterization, and Properties, *Chemistry Mater.*, 15, 4317-4324.
- Krikorian V., Pochan D. J., (2003) *Poly (L-Lactic Acid)/Layered Silicate Nanocomposite: Fabrication, Characterization, and Properties*, *Chemistry Mater.*, 15, 4317-4324.
- Krochta, J. M., De Mulder-Johnston, C. D. (1997) Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology* 51, 61-74.
- Le Boltan D. J., Ouguerram L., (1997) Spin-spin relaxation time determination of intermediate state in heterogeneous products from free induction decay NMR signals, *Analytica Chimica Acta*, 349, 339-347.
- Maher Z. E., Morsi R. E., Al-Sabagh A. M., (2009) Surface active properties of chitosan and its derivatives, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74, (1), 1-16.
- Mourya V. K., Inamdar N. N., (2008) Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore, *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1013-1051.
- Nada A. M. A., El-Sakhawy M., Samir K., Abeer M. A. M., Adel M., (2006) Mechanical and electrical properties of paper sheets treated with chitosan and its derivatives, *Carbohydrate Polymers*, 63, 113-121.
- Nada A. M. A., El-Sakhawy M., Samir K., Abeer M. A. M., Adel M., (2005) Effect of Chitosan and its Derivatives on the Mechanical and Electrical Properties of Paper Sheets, *Egypt. Journal Solids*, 28, (2), 359-377.
- Oh K. T., Kim Y. J., Nguyen V. N., Jung W. J., Park R. D. (2007) Demineralization of crab shell waste by *Pseudomonas aeruginosa* F722. *Process Biochem.* 42, 1069-1074.
- Ramnani S. P., Sabharwal S., (2006) Adsorption behavior of Cr(VI) onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr(VI). *Reactive and Functional Polymers*, 66 (9), 902-909.
- Rinaudo M., (2006) Non-covalent interactions in polysaccharide systems. *Macromol. Biosci.*, 6, 590-610.
- Saarimaa V., Sundberg A., Holmbom B.H., Blanco A., Negro C., Fuente E., (2006) Purification of peroxide-bleached TMP water by dissolved air flotation. *Tappi Journal.*, 5 (5), 15.
- Sajomsang W., Tantayanon S., Tangpasuthadol V., Daly W. H., (2009) Quaternization of N-aryl chitosan derivatives: synthesis, characterization, and antibacterial activity, *Carbohydrate Research*, 344, , 2502-2511.
- Sazanov Y. N., Kutsenko L. I., Kostycheva D. M., Bocek A. M., (2007) Thermochemical Reactions of Flax Lignocarbhydrate Complexes and Their Cyanoethylated Derivatives, *Russian Journal Of Applied Chemistry*, 80 (11), 1894-1897.
- Shapiro Y. E., (2011) Structure and dynamics of hydrogels and organogels: An NMR spectroscopy approach, *Progress in Polymer Science*, 36, 1184- 1253.
- Sieval A. B., Thanou M., Kotzé A. F., Verhoef J. C., Brussee J., Junginger H. E., (1998) Preparation and NMR characterization of highly substituted N-trimethyl chitosan chloride. *Carbohydr. Polym.*, 36, 157-165..
- Van Esch J. H., Feringa B. L., (2000) New Functional Materials Based on Self-Assembling Organogels: From Serendipity towards Design, *Angew. Chem. Int.*, 39 (13), 2263-2266.
- Wang J, Chen Y, Yuan S, Shen G, Yu H , (2009) Synthesis and characterization of a novel cationic chitosan-based flocculant with a high water-solubility for pulp mill wastewater treatment, *Water research*, 43, 5267 – 5275.
- Yalpani M., Johnson F., Robinson L. E., (1992) Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications, Elsevier, Amsterdam.
- Zajic L., Buckton G., (1990) The use of surface energy values to predict optimum binder selection for granulation. *Int. J. Pharm*, 59, 155-164.
- Zhang Y., Zhang X., Ding R., Zhang J., Liu J., (2011) Determination of the degree of deacetylation of chitosan by potentiometric titration preceded by enzymatic pretreatment. *Carbohydrate Polymers*, 83, 813-817.
- Zhou J., Li Q., Song Y., Zhang L., Lin X., (2010) A facile method for the homogeneous synthesis of cyanoethyl cellulose in NaOH/urea aqueous solutions, *Polym. Chem.*, 1, 1662-1668.

LISTA LUCRĂRILOR REALIZATE ÎN PERIOADA 2009-2012

A. LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE ISI

1. Elena Bobu, Raluca Nicu, **M. Lupei**, FL. Ciolacu, J. Desbrières., Synthesis And Characterization Of N-Alkyl Chitosan For Papermaking Applications cellulose, Chemistry and Technology. 45, (9-10), 619-625., 2011. ISSN 0576-9787.
2. **Mihail Lupei**, Elena Bobu, Bernard De Jeso, Frédérique Pichavant and Véronique Coma, Study of the Chitosan Film/Water Interaction by NMR Relaxometry”, (2012) – Spre publicare
3. Raluca Nicu, **Mihail Lupei**, Tudor Balan, Elena Bobu, Alkyl -Chitosan as Paper Coating Material to Improve Water Barrier Properties, (2012) – Spre publicare

B. LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE RECUNOSCUTE CNCSIS ȘI VOLUME ALE MANIFESTĂRILOR ȘTIINȚIFICE

1. Elena Bobu, Florin Ciolacu, **Mihail Lupei**, Maria Ciobanu, Optimizarea proprietăților de rezistență în stare umedă a compozitelor fibroase pentru suporturi nutritive biodegradabile, *Celuloză și Hârtie* vol. 58, 3/2009, (35-43). ISSN: 1220-9848
2. **Mihail Lupei**, Florin Ciolacu, Elena Bobu, Method to Assessing the Degradation in Soil of Lignocellulosic Composites for Seedling Pots, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, Secția Chimie și Inginerie Chimică, Tomul LVI(LX), Fasc. 3, 27-36, 2010. ISSN 0254-7104.
3. Raluca Nicu, **Mihail Lupei**, Florin Ciolacu, Elena Bobu, Synthesis and characterization of N-alkyl chitosan for papermaking applications, The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology - Proceedings, 118-126, 2010.
4. **Mihail Lupei**, Elena Bobu, Proprietățile și aplicațiile potențiale ale chitosanului în fabricarea hârtiei, *Celuloză și Hârtie*, vol. 59, 4/2010, 31-39, ISSN 1220-9848.

C. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE, CONFERINȚE, SIMPOZIOANE

a) Naționale

1. “Assessing method for degradation in soil of seedling pots based on lignocellulosic materials ” **Mihail Lupei**, Florin Ciolacu, Elena Bobu, comunicări pe secțiuni la Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VI-a, „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică”, 18-20 nov. 2009, Iași, România
2. „Rheological characterization of chitosan derivatives for surface treatment of paper“ **Mihail Lupei**, Marcel Danu, Raluca Nicu, Constața Ibănescu, Elena Bobu, comunicări pe secțiuni la Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VII-a, 17-19 nov. 2010, Iași, România

b) Internaționale

1. „Synthesis and characterization of N-alkyl chitosan for papermaking applications”, Raluca Nicu, **Mihail Lupei**, Florin Ciolacu, Elena Bobu, The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, 8-10 sept. 2010, Iași, România

2. „Spectroscopic and rheological characterization of chitosan derivative with applications in papermaking” Raluca Nicu, Elena Bobu, **Mihail Lupei**, „Fifth International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules”, 26-28 Ian. 2011, Amsterdam, Netherland
3. „Synthesis of chitosan derivatives for target applications in papermaking”, **Mihail Lupei**, Elena Bobu, The 6th International Symposium on Advanced Technologies for The Pulp and Paper Industry, 6-9 Sept. 2011, Brăila, România
4. „Alkylated chitosan-nanostructured calcium carbonate formula for developing barrier properties of paper surface”, Raluca Nicu, **Mihail Lupei**, Cătalina-Anișoara Peptu, Elena Bobu, The 10th International Conference on colloids and surfaces chemistry, 9-11 Iun. 2011, Galați, România
5. „Functional coating based on chitosan derivatives for paper applications” Raluca Nicu, **Mihail Lupei**, Elena Bobu, “The 1st Conference of COST Action FP 1003- BioMatPack, 17 Mai 2012, Barcelona, Spania.