



Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului
Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului
Domeniul Inginerie Chimică



MATERIALE HIBRIDE PE BAZĂ DE HIDROXIZI DUBLU LAMELARI

-REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT-

Conducător științific:
Prof. Dr. Ing. Gabriela Carja

Doctorand:
Biolog Livia-Elena Bibire

Iași, 2015

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

Către _____

Vă facem cunoscut că, în ziua de **13 martie 2015** la **ora 10:00**, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"MATERIALE HIBRIDE PE BAZĂ DE HIDROXIZI DUBLU LAMELARI"

elaborată de doamna biolog **BIBIRE ELENA- LIVIA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | | |
|----|---|------------------------|
| 1. | Prof. dr. ing. Silvia Curteanu, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași | președinte |
| 2. | Prof. dr. ing. Gabriela Carja, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași | conducător de doctorat |
| 3. | CS1 dr., Maria Bercea, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași | referent oficial |
| 4. | Conf. dr. Mihaela Mureșeanu, Universitatea din Craiova | referent oficial |
| 5. | Conf. dr. ing. Irina Volf, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" 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 Nagiț**



Mulțumiri

Au fost trei ani minunați de lecție în știință, dar și în exigență, strict necesară în a înțelege și în special de a-mi însuși din tainele cunoașterii.

Alese mulțumiri și deosebită considerație conducătorului de doctorat, *Prof. Dr. Ing. Gabriela Carja* pentru răbdarea, înțelepciunea, profesionalismul și sprijinul acordat pe parcursul perioadei de desfășurare a doctoratului.

De asemenea, doresc să-i mulțumesc doamnei *CS1 Dr. Maria Bercea* de la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" pentru oportunitatea de a învăța și de a descoperi frumoasa lume a polimerilor și pentru oportunitatea de a fi parte a unei echipe.

Alese mulțumiri doamnei *Conf. dr. Mihaela Mureșeanu* de la Universitatea Craiova pentru sprijinul acordat în realizarea acestei teze, pentru oportunitatea de a colabora și pentru recenzia acestei teze. Îi mulțumesc și doamnei *Conf. dr. ing. Irina Volf* de la Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului pentru îndrumare și sprijin, și totodată pentru recenzia acestei teze de doctorat.

Le mulțumesc atât colegilor din colectivul doamnei Prof. Gabriela Carja alături de care am lucrat în acești 3 ani, cât și colegelor din colectivul doamnei Dr. Maria Bercea alături de care am avut ocazia să învăț ceva din tainele științei, dar și pentru sprijin, încurajare, susținerea moralului și voia bună atunci când am avut nevoie.

Totodată, le mulțumesc părinților mei Elena și Ioan, pentru că m-au sprijinit și încurajat pe toată perioada derulării stagiului de doctorat. În mod special doresc să-i mulțumesc prietenului meu Laurențiu că a fost alături de mine, pentru încurajare, susținere și înțelegere, motiv pentru care doresc să îi dedic această reușită.

Cuprins

Introducere	6
Listă de simboluri și abrevieri	11
Listă figuri și tabele	13
PARTEA I – STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU	
CAPITOLUL 1. Materiale nanostructurate de tip hidroxizi dublu lamelari, polimeri și hibridi derivați	28
1.1. Noțiuni introductive privind argilele anionice de tip hidroxizi dublu lamelari (LDHs) ..	28
1.2. Materiale hibride pe bază de polimeri/hidroxizi dublu lamelari	34
1.2.1. Materiale hibride pe bază de poli(alcool vinilic) /hidroxizi dublu lamelari	34
1.3. Importanța practică a materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari.....	39
CAPITOLUL 2. Studii ale metodelor de sinteză și caracterizare fizico-chimică a materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari	46
2.1. Studii privind metodele de sinteză a argilelor de tip hidroxizi dublu lamelari.....	46
2.1.1. Metoda coprecipitării directe	47
2.1.2. Metoda reconstrucției	49
2.1.3. Metoda schimbului de ioni	51
2.2. Studii asupra caracteristicilor fizico – chimice ale argilelor anionice de tip hidroxizi dublu lamelari și ale hibrizilor derivați prin tehnici experimentale	53
2.2.1. Studii ale caracteristicilor structurale utilizând difracția de raze X (XRD)	55
2.2.2. Studii asupra trăsăturilor de textură și micromorfologie utilizând microscopia electronică de baleiaj (SEM)	61
2.2.3. Studii ale caracteristicilor interstrat prin spectroscopie IR cu transformată Fourier (FTIR)	65
2.2.4. Studii asupra caracteristicilor de foto-răspuns prin spectroscopia UV-Vis.....	69

2.3.	Studii ale proprietăților viscoelastice ale materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari și polimeri	71
2.3.1.	Studii de viscozimetrie	71
2.3.2.	Studii reologice	75
2.3.2.1.	Baleiaj de amplitudine	80
2.3.2.2.	Baleiaj de frecvență	81
2.3.2.3.	Curbe de fluaj și recuperare elastică	83
CAPITOLUL 3. Studii ale aplicațiilor hidroxizilor dublu lamelari și ale derivaților acestora ca și noi sisteme eficiente pentru adsorbție și/sau cataliză		85
3.1.	Studii ale aplicațiilor în adsorbție a hidroxizilor dublu lamelari	85
3.1.1.	Adsorbția în sisteme eterogene	87
3.2.	Studii ale aplicațiilor în fotocataliză și/sau cataliză a hidroxizilor dublu lamelari și a complexilor metalici	90
PARTEA A II-A REZULTATELE CERCETĂRII EXPERIMENTALE DESFĂȘURATE PRIN ACTIVITATEA DE DOCTORAT		
CAPITOLUL 4. Prezentarea materialelor și a metodelor de preparare ale sistemelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari		96
4.1.	Materiale	
4.1.1.	Argile anionice de tip hidroxizi dublu lamelari	96
4.1.2.	Structura și proprietățile poli(alcoolului vinilic)	98
4.1.3.	Structura și proprietățile chitosanului	100
4.1.4.	Coloranții industriali	102
4.2.	Prepararea sistemelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari și polimeri	103
4.2.1.	Sinteza sistemelor de tip hidroxizi dublu lamelari	104
4.2.2.	Sinteze ale sistemelor hibride de tip polimer/argilă	106
4.2.3.	Sinteza sistemelor hibride de tip Cu ^{II} (Sal-Ala/Fen)/hidroxizi dublu lamelari..	107
CAPITOLUL 5. Investigarea dispersiilor apoase pe bază de hidroxizi dublu lamelari și poli(alcool vinilic)		111

5.1.	Comportarea reologică a dispersiilor apoase pe bază de hidroxizi dublu lamelari/poli(alcool vinilic)	111
5.1.1.	Investigarea comportării reologice a argilelor de tip hidroxizi dublu lamelari	112
5.1.2.	Investigarea comportării reologice a soluției apoase de poli(alcool vinilic).....	130
5.1.3.	Investigarea comportării reologice a sistemului hibrid pe bază de hidroxizi dublu lamelari/poli(alcool vinilic) în suspensie	141
5.2.	Investigarea structurală a materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari /poli(alcool vinilic)	167
5.2.1.	Analiza SEM a materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari/poli(alcool vinilic)	167
CAPITOLUL 6. Stabilirea interacțiunilor care apar în sisteme ternare chitosan / poli(alcool vinilic) /solvent		172
6.1.	Determinarea compatibilității chitosan/poli(alcool vinilic)	172
6.2.	Influența masei moleculare a poli(alcoolului vinilic) asupra compatibilității sistemului chitosan/poli(alcool vinilic)	178
CAPITOLUL 7. Investigarea materialelor hibride pe bază de chitosan/poli(alcool vinilic) /hidroxizi dublu lamelari.....		180
7.1.	Investigarea gelurilor fizice chitosan/poli(alcool vinilic)/hidroxizi dublu lamelari	180
7.1.1.	Investigarea reologică a sistemului hibrid chitosan/poli(alcool vinilic)/hidroxizi dublu lamelari	181
7.1.2.	Caracterizarea morfologică și structurală a sistemului hibrid chitosan/poli(alcool vinilic)/hidroxizi dublu lamelari.....	188
7.2.	Comportarea reologică a sistemului hibrid chitosan/poli(alcool vinilic)/hidroxizi dublu lamelari reticulat chimic.....	193
7.2.1.	Cinetica umflării gelurilor chimice chitosan/poli(alcool vinilic)/LDHs.....	193
7.2.2.	Caracterizarea reologică a sistemelor hibride chitosan/poli(alcool vinilic) /hidroxizi dublu lamelari	197

7.2.3. Influența pH-ului asupra sistemului hibrid chitosan/poli(alcool vinilic) /hidroxizi dublu lamelari	203
7.2.4. Caracterizarea morfologică și structurală a sistemului hibrid chitosan/poli(alcool vinilic) /hidroxizi dublu lamelari	206
CAPITOLUL 8. Aplicații ale materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari și complexi metalici.....	212
8.1. Utilizarea hidroxizilor dublu lamelari în îndepărtarea unor coloranți industriali din medii apoase	212
8.2. Aplicații ale materialelor hibride pe bază de complexi de Cu^{II} / hidroxizi dublu lamelari ca sisteme catalitice	228
CONCLUZII GENERALE	242
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ PRIVIND SUBIECTUL TEZEI DE DOCTORAT	246
BIBLIOGRAFIE	250

* * * * *

Rezumatul lucrării prezintă, într-o formă succintă, rezultatele originale obținute, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitol, figuri, tabele și ecuații utilizate în cadrul tezei de doctorat.

Introducere

Argilele se numără printre cele mai răspândite minerale pe suprafața pământului fiind folosite de oameni încă din antichitate, având aplicații în domenii dintre cele mai diverse. Această clasă de materiale se împarte în două mari grupe, și anume: argile cationice, foarte răspândite în natură și argile anionice, mai rar întâlnite în natură, dar necostisitor și relativ simplu de sintetizat.

Hidroxizii dublu lamelari, cunoscuți sub denumirea din engleză de "layered double hydroxides – LDHs", sunt un grup larg de materiale naturale și sintetice care au intrat în atenția cercetătorilor datorită proprietăților deosebite pe care le posedă. Materialele nanostructurate de tip LDHs sunt de asemenea cunoscute și ca materiale de tip hidrotalcit datorită structurii asemănătoare cu cea a hidrotalcitului, un mineral cu formula $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Din punct de vedere structural, materialele nanostructurate de tip LDHs sunt caracterizate printr-o structură lamelară stratificată asemănătoare cu cea a brucitei $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Hidrotalcitul, un mineral de culoare albă cu duritate și densitate scăzute, a fost raportat pentru prima dată de Hochstetter în 1842 și sintetizat 100 de ani mai târziu de către Feitknecht.

Totodată, structura stratificată a acestor argile face posibilă intercalarea între straturi de anioni organici sau anorganici de dimensiuni mari, pesticide, medicamente, polimeri, dând naștere la noi structuri de tip bionanocompozite multifuncționale. Argilele anionice prezintă un interes deosebit pentru cercetători în domenii diverse: cataliză, precursori și suporți catalitici, protecția mediului pentru reținerea poluanților anionici, inclusiv unele tipuri de deseuri nucleare, medicină, sisteme de transport a produselor farmaceutice, precum și aditivi pentru polimeri.

Polimerii și materialele nanocompozite reprezintă clase de biomateriale cu un potențial aplicativ deosebit și pot fi obținute astfel încât să prezinte caracteristici fizico-chimice și interfaciale care să răspundă unor cerințe extrem de diversificate. Acestea prezintă avantajul deosebit că pot fi preparate în diferite compoziții, cu o mare varietate de structuri și proprietăți. Selecția biomaterialelor este complicată de suprapunerea cerințelor chimice, fizice, morfologice, biologice și de suprafață, necesitând cunoașterea profundă a relațiilor dintre structură - proprietăți - efecte biologice și un studiu interdisciplinar integrat – chimic, fizic și biologic.

Pe parcursul ultimului deceniu, un efort considerabil a fost concentrat pe dezvoltarea de noi materiale polimerice de înaltă performanță prin utilizarea nanotehnologiei. Aceste materiale

sunt denumite “bio-nanocompozite” și oferă un domeniu fascinant de cercetare interdisciplinară, care combină știința materialelor, nanotehnologia și știința biologică. Noile materiale pe bază de polimeri biodegradabili și alte tipuri de materiale (argile, nanotuburi de carbon, etc.) pot fi utilizate în diferite aplicații care variază de la industria de ambalare a alimentelor, la medicină, industria farmaceutică și până la industria auto.

Există un interes crescut în cercetarea în domeniul materialelor pentru a fuziona caracteristicile unei matrici anorganice și proprietățile specifice ale unui compus organic pentru dezvoltarea anumitor structuri hibride. Un aspect de mare importanță pentru aplicații avansate ale acestor materiale este reprezentat de proprietățile lor texturale, mărimea, forma și distribuția particulelor și, de asemenea, și caracteristicile arhitecturale ale modelului de interconectare al particulelor sunt importante pentru adaptarea și controlul organizării lor texturale la scară nanometrică.

Obiectivele specifice ale tezei de doctorat sunt:

- Fabricarea și optimizarea din punct de vedere al compoziției și proprietăților materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari (LDH) – în scopul generării de nanostructuri performante cu aplicații specifice;
- Realizarea de sisteme hibride de tip LDH – polimer prin tehnica îngheț/dezgheț și caracterizarea structurală și morfologică a sistemelor hibride obținute prin analize texturale (SEM) și analize reologice;
- Elaborarea de sisteme hibride de tip Chitosan/Poli(alcool vinilic)/LDH și caracterizarea structurală și morfologică prin analize texturale și analize reologice;
- Elaborarea unor materiale hibride de tip complecși metalici pe bază de Cu^{II} /baze Schiff -matrici de tip LDH și descrierea proprietăților lor fizico-chimice;
- Aplicații ale materialelor hibride de tip complecși organici cu Cu^{II} / LDH ca noi formulări catalitice; studiul reacției de oxidare a ciclohexenei.

Noutatea sintezelor prezentate în teza de doctorat constă în faptul că s-au obținut noi rezultate privind modul de organizare și asamblare al nanoparticulelor de tip argile anionice și polimeri.

Un element de noutate îl reprezintă optimizarea condițiilor de sinteză pentru noi formulări compoziționale, pentru obținerea de noi materiale ce dețin proprietăți specifice pentru aplicațiile biologice. Noile organizări structurale ale nanoparticulelor de argilă anionică intercalată cu polimeri sunt caracterizate de o distribuție uniformă a particulelor, așa cum s-a observat din imaginile SEM ale probelor analizate. După sinteză, materialele obținute au fost caracterizate prin tehnici și echipamente performante: FTIR – spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, SEM – microscopie electronică de baleiaj, reologie.

Un alt element de noutate îl reprezintă utilizarea procesului de îngheț – dezgheț al probelor în scopul monitorizării modificărilor care apar în structura compușilor rezultați. Pentru obținerea compușilor, polimerul a fost introdus în momentul reconstrucției în cazul probelor ZnAILDH, MgAILDH și MgFeAILDH.

Hidrogelurile care conțin poli(alcool vinilic) și chitosan au atras atenția cercetătorilor în ultimii ani datorită aplicațiilor potențiale ca biomateriale, bioseparatori în biotehnologie, fapt datorat proprietăților pe care le dețin aceste materiale. Compușii obținuți au fost analizați din punct de vedere reologic în scopul observării comportamentului materialelor la diferite temperaturi, în mod special la temperatura de 37°C, pentru a putea fi utilizate în industria alimentară, în industria farmaceutică sau cosmetică.

Întreaga comunitate mondială este conștientă astăzi de faptul că obținerea profitului și a creșterii economice trebuie să aibă loc doar în condițiile menținerii și asigurării calității vieții la nivelul întregii planete. Menținerea calității vieții impune existența unui mediu înconjurător cât mai natural și nepoluat. În acest context, un obiectiv extrem de important al cercetării mondiale este căutarea de noi soluții pentru reducerea poluării mediului înconjurător și implicit de creștere a calității vieții pe planeta noastră în condițiile unei dezvoltări continue a ființei umane.

Teza de doctorat este structurată astfel:

Partea I – *Stadiul cunoașterii în domeniu* care cuprinde 3 capitole.

Partea a II-a – *Rezultatele cercetării experimentale desfășurate prin activitatea de doctorat* care cuprinde 5 capitole.

Teza de doctorat mai cuprinde pe lângă aceste două părți principale: *Introducere*, *Concluzii generale*, *Activitatea științifică* și *Bibliografie*.

Capitolul 1 al tezei de doctorat include informații generale din literatura de specialitate cu privire la structura și proprietățile hidroxizilor dublu lamelari. De asemenea, în acest capitol sunt prezentate considerațiile generale din literatura de specialitate cu privire la nanocompozitele pe bază de hidroxizi dublu lamelari și polimeri și importanța practică a materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari.

Capitolul 2 cuprinde principalele procedee de fabricare a nanostructurilor de tip LDHs și tehnicile moderne de caracterizare fizico-chimică utilizate în analiza materialelor nanostructurate de tip LDHs, cu principiul de funcționare al echipamentelor, modul de obținere și interpretare al rezultatelor cu exemple din literatură. Tot în acest capitol sunt prezentate și tehnicile de caracterizare viscoelastică a materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari.

Capitolul 3 include considerațiile generale cu privire la aplicațiile materialelor de tip LDHs în adsorbție și în cataliză sau fotocataliză. În acest capitol sunt prezentate metodele de analiză utilizate pentru interpretarea rezultatelor obținute și importanța utilizării materialelor de tip LDHs în astfel de aplicații.

Capitolul 4 este primul capitol al părții a doua din teza de doctorat și cuprinde prezentarea materialelor și a metodelor de preparare ale sistemelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari. În primul subcapitol sunt prezentate structurile materialelor studiate - hidroxizi dublu lamelari, polimeri, coloranți, iar în al doilea subcapitol sunt descrise metodele de obținere ale materialelor hibride studiate.

Capitolul 5 cuprinde investigarea dispersiilor apoase pe bază de hidroxizi dublu lamelari și polimeri. În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizelor reologice și analizelor structurale ale materialelor hibride pe bază de LDH și poli(alcool vinilic). De asemenea, în acest capitol sunt prezentate și analizele materialelor hibride pe bază de LDH și poli(alcool vinilic) obținute prin tehnica îngheț/dezgeț.

Capitolul 6 include rezultatele privind stabilirea interacțiunilor care apar în sisteme ternare de tip polimer/polimer/solvent. În acest capitol sunt prezentate rezultatele studiului privind determinarea miscibilității dintre polimerul natural – chitosan și polimerul sintetic – poli(alcool vinilic) și influența unor parametri asupra comportării viscozimetrice. Studiul de determinare a miscibilității dintre acești doi polimeri a fost efectuat cu scopul de a obține

componența optimă a celor doi polimeri și utilizarea lor pentru obținerea unui material hibrid pe bază de chitosan/poli(alcool vinilic) /argilă.

Capitolul 7 include elaborarea și investigarea materialelor hibride pe bază de chitosan/poli(alcool vinilic) /argilă anionică. În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizelor reologice și structurale ale materialelor hibride obținute. În primul subcapitol sunt prezentate rezultatele studiului efectuat pe gelurile fizice pe bază de chitosan/poli(alcool vinilic)/LDH, iar în al doilea subcapitol sunt prezentate rezultatele studiului efectuat pe gelurile chimice pe bază de chitosan/poli(alcool vinilic)/LDH.

Capitolul 8 cuprinde prezentarea aplicațiilor materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari. În primul subcapitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma utilizării hidroxizilor dublu lamelari pentru îndepărtarea unor coloranți industriali din soluții apoase. În al doilea subcapitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma utilizării ca sisteme catalitice a materialelor hibride de tip Cu^{II} (Sal-Ala/Phen)/LDH pentru epoxidarea ciclohexenei.

În partea finală, teza de doctorat cuprinde Concluziile generale, Activitatea științifică și Bibliografia.

Rezultatele obținute din activitatea de cercetare desfășurată în cadrul tezei de doctorat au fost disseminate prin publicarea a 3 articole în reviste cotate ISI, 1 articol în curs de evaluare în reviste cotate ISI Web of Science, 1 articol publicat în reviste incluse BDI, 2 capitole de carte și prin participarea la 18 conferințe internaționale și naționale.

CAPITOLUL 4

Prezentarea materialelor și a metodelor de preparare ale sistemelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari

4.1. Materiale

4.1.1. Argile anionice de tip hidroxizi dublu lamelari

Argilele se numără printre cele mai răspândite minerale pe suprafața pământului fiind folosite de oameni încă din antichitate, având aplicații în domenii dintre cele mai diverse. Această clasă de materiale se împarte în două mari grupe, și anume: argile cationice, foarte răspândite în natură și argile anionice, mai rar întâlnite în natură, dar necostisitoare și relativ simplu de sintetizat.

Hidroxizii dublu lamelari, cunoscuți sub denumirea din engleză de *layered double hydroxides* – LDHs, sunt un grup larg de materiale naturale și sintetice care au intrat în atenția cercetătorilor datorită proprietăților deosebite pe care le posedă. Materialele nanostructurate de tip LDHs sunt de asemenea cunoscute și ca materiale de tip hidrotalcit datorită structurii asemănătoare cu cea a hidrotalcitului, un mineral cu formula $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Din punct de vedere structural, materialele nanostructurate de tip LDHs sunt caracterizate printr-o structură lamelară stratificată asemănătoare cu cea a brucitei $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Hidrotalcitul, un mineral de culoare albă cu duritate și densitate scăzute, a fost raportat pentru prima dată de Hochstetter în 1842 și sintetizat 100 de ani mai târziu de către Feitknecht.

Totodată, structura stratificată a acestor argile face posibilă intercalarea între straturi de anioni organici sau anorganici de dimensiuni mari, pesticide, medicamente, polimeri, dând naștere la noi structuri de tip bionanocompozite multifuncționale. Argilele anionice prezintă un interes deosebit pentru cercetători în domenii diverse: cataliză, precursori și suporți catalitici, precursori ceramici pentru reținerea poluanților anionici, inclusiv unele tipuri de deșeuri nucleare, medicină, sisteme de transport a produselor farmaceutice, precum și aditivi pentru polimeri. Dezvoltarea științifică atinsă în secolul XX a permis înțelegerea și studierea motivelor pentru care argilele anionice sunt folosite în conformitate cu structura lor cristalină și cu dimensiunea

coloidală. Aceste proprietăți sunt transpuse printr-o suprafață specifică mare, proprietăți reologice optime și capacități de adsorbție excelente, ceea ce face ca argilele anionice să aibă aplicații diverse.

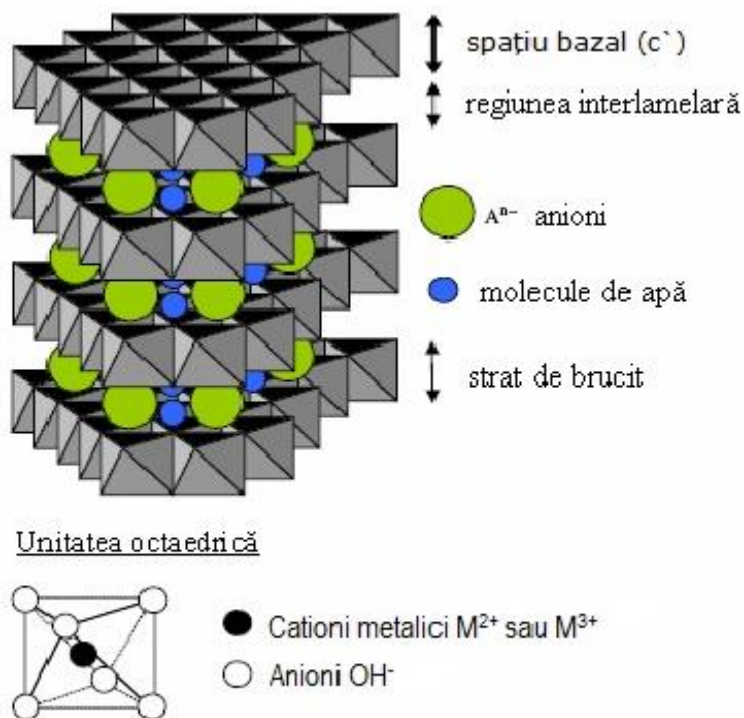


Figura 1.2. Reprezentarea schematică a structurii materialelor nanostructurale de tip LDHs (Goh și colab., 2008).

4.1.2. Structura și proprietățile poli(alcoolului vinilic)

Compușii macromoleculari naturali și sintetici sunt constituiți din macromolecule cu dimensiuni comparabile ca ordin de mărime cu dimensiunile particulelor coloidale. Ca urmare, proprietățile sistemelor polimere se aseamănă cu ale dispersiilor coloidale. Soluțiile de polimeri sunt sisteme omogene, în care dimensiunile macromoleculelor sunt de ordinul zecilor sau sutelor de nm, mult mai mari în raport cu ale compușilor micromoleculari. Prin alterarea interacțiunilor dintre polimer și solvent, soluțiile de polimeri pot fi transformate ușor în dispersii coloidale.

Poli(alcoolul vinilic) (PVA) este un polimer obținut printr-o transformare polimer-analoagă, plecând de la poli(acetat de vinil) sau poli(formiat de vinil). Transformarea poli(acetatului de vinil) în poli(alcool vinilic) s-a realizat prima dată de W. O. Herrmann și W. Haechel în anul 1924 prin introducerea pulberii de poli(acetat de vinil) într-o soluție alcoolică de

KOH, devenind unul dintre cei mai populari polimeri cu aplicații în diferite domenii de activitate, începând cu industria și terminând cu medicina. Putem cita mai multe aplicații ale poli(alcoolului vinilic), cum ar fi: în optică și fotografie este utilizat ca și filtru de polarizare; în medicină este utilizat ca și matrice pentru substanțe active, obținerea vaselor de sânge artificiale sau a lentilelor de contact.

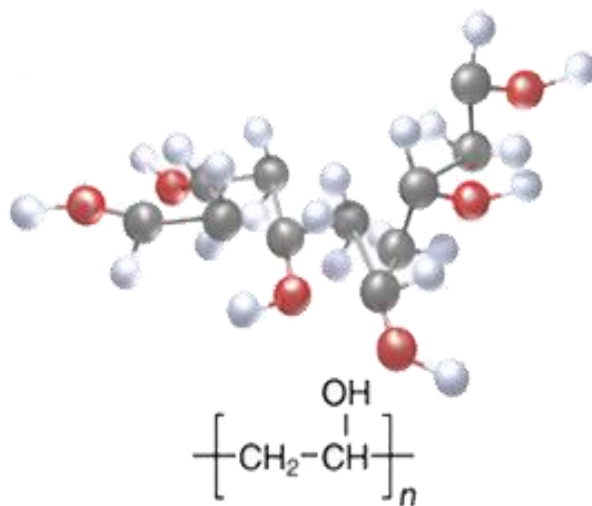


Figura 4.1. Reprezentarea grafică a structurii moleculare a poli(alcoolului vinilic).

Câteva dintre proprietățile poli(alcoolului vinilic) sunt:

- Poli(alcoolul vinilic) se prezintă sub formă de pudră de culoare albă;
- Densitatea se încadrează într-un interval de la 1,19 g/cm³ până la 1,31 g/cm³ funcție de gradul de cristalinitate;
- Solubil în apă și insolubil în solvenți organici obișnuiți;
- Poli(alcoolul vinilic) pur sau plastifiat cu glicerină nu este toxic;
- Datorită solubilității sale în apă, acest material nu se folosește la ambalarea produselor cu umiditatea mai mare de 5%;
- Se întrebuințează la fabricarea de filme rezistente mecanic;
- Filmul PVA este inodor, insipid, insolubil în uleiuri și grăsimi și impermeabil la oxigen; ud are rezistență mică, dar uscat are rezistență mare;
- Este frecvent utilizat în aplicații biomedicale, în special sub formă de hidrogel (Bercea și colab., 2013) sau complecși interpolimerici (Neamțu și colab., 2007a, b).

4.1.3. Structura și proprietățile chitosanului

Dintre polimerii naturali chitosanul (CH) a intrat în atenția cercetătorilor datorită biocompatibilității, care este intens studiată, a toxicității scăzute, degradarea de către enzime umane, a efectului de îmbunătățire a permeabilității membranei și a proprietăților antimicrobiene și de vindecare a rănilor (Rinaudo, 2006).

Biopolimerii naturali sunt derivați din:

- surse animale: collagen, gelatină, proteine, *chitină* (din care se procesează *chitosanul*) etc;
- surse vegetale: amidon (biopolimer hidrocoloid găsit într-o varietate de plante: grâu, porumb, cartofi, fasole, orez, banane etc), celuloză, fibroina din mătasea viermilor de mătase, draglina de păianjen etc.

Chitosanul este disponibil comercial și are un grad de deacetilare între 50% și 95% (Mao, 2007). Un grad mai mare de deacetilare este corelat cu un număr mai mare de grupări amino libere care pot fi încărcate pozitiv în mediu acid. Chitosanul poate fi considerat un copolimer compus din glucozamină și *N*-acetilglucozamină deoarece deacetilarea chitinei este incompletă. Ca urmare, chitosanul nu are o structură bine definită și poate varia ca masă moleculară, grad de deacetilare și secvență (resturile de *N*-acetilglucozamină sunt distribuite dezordonat de-a lungul lanțului polimeric). Un aspect structural important al chitosanului este prezența unei grupe amino- primare la C2, ceea ce îi conferă acestuia proprietăți funcționale importante care pot fi folosite pentru fabricarea de biomateriale.

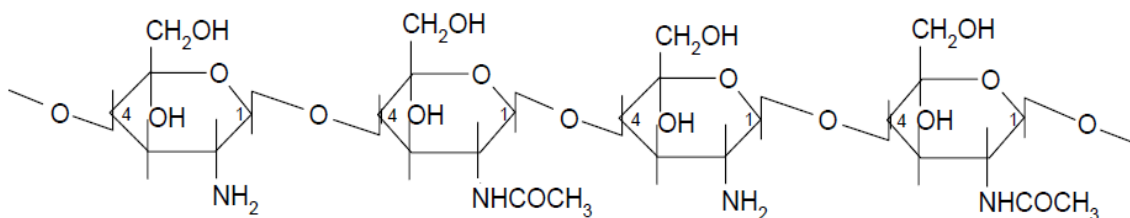


Figura 4.2. Structura chimică a chitosanului constând în resturi de D glucozamine β - (1-4) legate cu un număr variabil de grupări N-acetil-glucozamină localizate dezordonat.

4.1.4. Coloranții industriali

Coloranții sintetici sunt intens folosiți în multe domenii ale tehnologiei (în industria textilă, de vopsire a pielăriei, a tehnologiei celulozei, în procesarea produselor alimentare, în agricultură sau în vopsirea părului). Clasele chimice de coloranți implicați cel mai adesea la scară

industrială sunt derivații azoici, antrachinonici, sulfurici, indigoizi, trifenilmetilici și ftalcianici, însă dintre aceștia cei mai utilizați în industrie sunt derivații azoici.

Coloranții sunt deversați în efluenții industriali, făcând ca aceste ape să fie uzate, intens colorate, cu conținut crescut de substanțe organice și săruri care afectează proprietățile fizico-chimice ale apei. Acești coloranți, deși prezintă toxicitate, pot lega metalele grele prezente în ape și datorită biodegradabilității scăzute, reprezintă o sursă remarcabilă de eutroficare și perturbare a ecosistemelor acvatice; prezența lor îndelungată în apă poate interfera și cu lumina afectând activitatea fotosintetică a vieții acvatice. Coloranții utilizați în diverse ramuri industriale precum cea a vopselelor, a celulozei, a textilelor sunt apoi deversați în apele din apropierea acestor industrii cauzând nu numai colorarea acestora dar și oprirea capacității de reoxigenare a apei, blocarea razelor de soare, aceasta afectând viața subacvatică. Prezența coloranților în efluenții industriali face posibilă trecerea acestora în apele potabile, afectând și viața omenească, întrucât o parte dintre acești coloranți sunt de natură carcinogenică, prin contact cu pielea pot produce iritarea acesteia existând și riscul de leziuni oculare grave (Rao și colab., 2006).

Clasificarea coloranților industriali

Coloranții comerciali pot fi clasificați în funcție de structură, de culoare și de aplicație (Clarke și colab., 1980). Mai mult decât atât, coloranții sunt clasificați de obicei, conform lui Hunger (2003) în funcție de solubilitatea lor: coloranți solubili care includ acizii, complexii metalici, coloranții bazici, și coloranți insolubili care includ coloranții azoici, coloranții sulfurici. Vom prezenta pe scurt câteva proprietăți ale coloranților clasificați în funcție de utilizare, conform Christie (2007) și Hunger (2003):

- a. Coloranți azoici, folosiți pentru lemn, mătase, nailon și unii pentru hârtie, piele, produse alimentare și produse cosmetice. Sunt solubili în apă. Clasele chimice principale ale acestor coloranți azo, antrachinona, etc.
- b. Coloranți bazici – sunt folosiți pentru poliesteri modificați, pentru hârtie și unii în medicină. Mai sunt numiți coloranți cationici, datorită faptului că acești coloranți solubili în apă dau randament ca și cationi în soluție. Clasele chimice principale sunt diazohemocianina, cianina, hemocianina, oxadina și acridina.
- c. Coloranții direcți – folosiți în vopsirea bumbacului, hârtiei, pielii și unii pentru nailon. Acești coloranți sunt solubili în apă.

4.2. Prepararea sistemelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari și polimeri

Există un interes crescut în cercetarea în domeniul materialelor privind fuzionarea caracteristicilor unei matrici anorganice și proprietățile specifice ale unui compus organic pentru dezvoltarea anumitor structuri hibride. Un aspect de mare importanță pentru aplicații avansate ale acestor materiale este reprezentat de proprietățile lor texturale, mărimea, forma și distribuția particulelor, dar, de asemenea, caracteristicile arhitecturale ale modelului de interconectare al particulelor sunt importante pentru adaptarea și controlul organizării lor texturale la scară nanometrică.

Două căi principale pot conduce la obținerea unor proprietăți fizice noi pentru materialele polimere: crearea unui nou polimer prin sinteză iar cealaltă este amestecarea unor polimeri deja existenți.

4.2.1. Sinteza sistemelor de tip hidroxizi dublu lamelari

Scopul major al cercetării constă în obținerea de noi formulări compoziționale de tip LDHs care să își găsească aplicabilitate în diverse domenii.

Metoda coprecipitării

Sinteza acestor materiale s-a realizat prin metoda coprecipitării directe la pH constant prin adăugarea unei soluții de săruri sub agitare, după care acestea au fost supuse unui tratament termic la diferite temperaturi. Condițiile în care se realizează coprecipitarea sunt: pH de la 7 la 10, temperatura de 60-80 °C, o concentrație scăzută a precursorilor și precipitanților, un debit mic al celor două fluxuri. Condițiile de suprasaturare scăzută dau precipitate cu cristalinitate ridicată, morfologia, uniformizarea distribuției dimensiunii particulelor de argilă și modul de ordonare a nanoparticulelor, putând fi optimizate în funcție de suprasaturarea soluțiilor de sinteză, dar și a condițiilor experimentale din timpul sintezei: viteza de agitare, temperatura, perioada de îmbătrânire a precipitatului (Carja și colab., 2001).

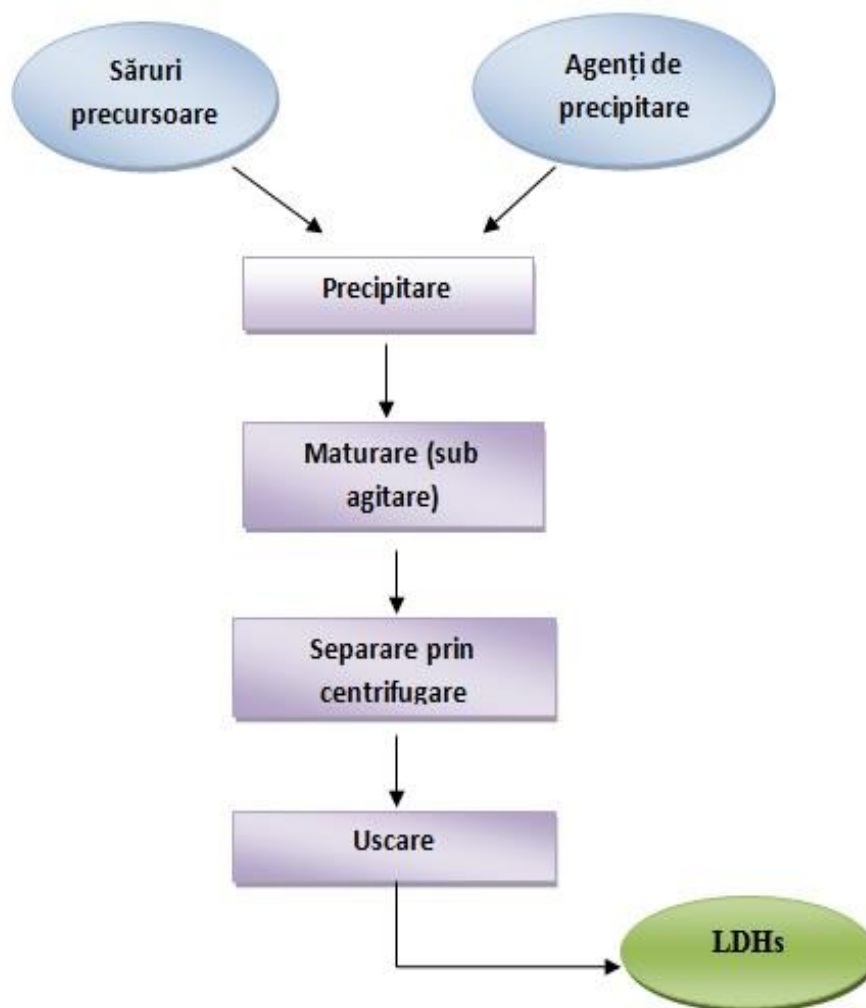


Figura 4.4. Protocolul experimental de obținere a materialelor de tip LDHs prin metoda coprecipitării.

Metoda reconstrucției

Toate probele au fost sintetizate prin metoda reconstrucției care are ca principiu refacererea structurii lamelare a materialului de tip hidrotalcit atunci când oxizii micști obținuți în urma calcinării sunt introduși într-un mediu apos conținând diverși polimeri.

4.2.2. Sinteze ale sistemelor hibride de tip polimer/argilă

Hidrogelurile “inteligente” care prezintă schimbări dramatice în comportamentul lor de umflare și în structura rețelei ca răspuns la stimulii externi (temperatura, pH, câmp electric, magnetic, etc.) au atras un interes considerabil în ultimii ani. Hidrogelurile biocompatibile și

biodegradabile au fost formulate utilizând polimeri naturali care sunt predispuși la degradare enzimatică sau utilizând polimeri sintetici care prezintă grupări hidrolizabile.

O altă metodă constă în utilizarea capacității de reconstrucție a materialelor de tip LDHs după aplicarea unui tratament termic moderat. Această capacitate este o particularitate a sistemelor de tip LDHs și este numit "efect de memorie": cadrul lamelar al LDH este reconstruit în prezența polimerului cu intercalare concomitentă. La final, un tratament hidrotermal post-sinteză poate fi aplicat pentru a îmbunătăți organizarea inter și intralamelară a nanocompozitelor LDH/polimer.

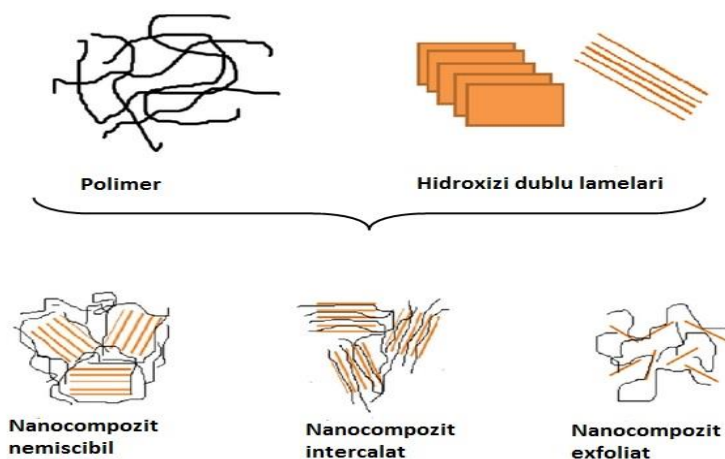


Figura 4.6. Diferite stadii de dispersie ale nanomaterialelor pe bază de hidroxizi dublu lamelari și polimeri (Farida Bensadoun, 2011).

4.2.3. Sinteza sistemelor hibride de tip Cu^{II} (Sal-Ala/Fen)/hidroxizi dublu lamelari

Complexii de $\text{Cu}(\text{II})$ au fost sintetizați în acord cu procedeul descris în literatură (Sakyian și colab., 2001) (figura 4.7.).



Figura 4.7. Obținerea complexilor de $\text{Cu}(\text{II})$ cu bazele Schiff derivate de la aminoacizi și 2-hidroxibenzaldehidă.

Determinarea activității catalitice a complexelor pe bază de Cu^{II}

Testele catalitice s-au realizat într-un balon cu două gâturi (figura 4.8). Într-un experiment tipic de oxidare a ciclohexenei, un amestec de 50 mg catalizator heterogen sau 0,5 mmoli complex omogen (raportat la ciclohexenă), 2,26 mmoli ciclohexenă și 10 mL acetonitril s-au agitat la temperatura de 60 °C timp de 10 min. și apoi s-a adăugat agentul de oxidare (30 % H_2O_2) într-un raport molar substrat: agent oxidant de 2,2:1 marcând astfel timpul zero de reacție.

Probele s-au injectat direct, fără diluții prealabile, în injectorul cromatografului. Substratul sau posibila produșă de reacție au fost injectați ca soluții cu o concentrație de 100 ppm în acetonitril. Consumul de H_2O_2 s-a determinat după terminarea reacțiilor prin titrare iodometrică.

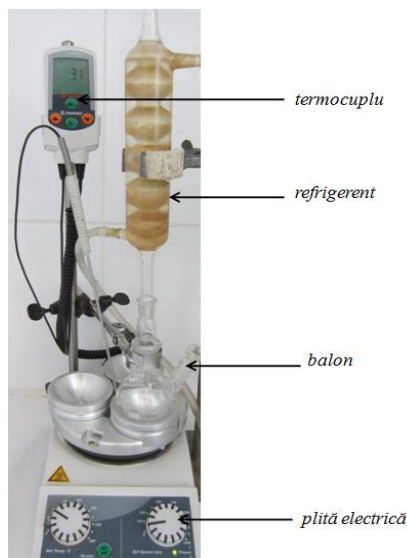


Figura 4.8. Instalația de oxidare catalitică.

Analizele cromatografice au fost realizate cu un sistem DSQ II Thermo, compus din cromatograful de gaze Focus GC și spectrometrul de masă DSQII (figura 4.9). Pentru separarea compușilor existenți în probele de analizat s-a utilizat o coloană capilară Thermo TR-5MS, 30 m x 0,25 ID x 0,25 μm film. Programul de temperatură al cuptorului a fost următorul:

- temperatură inițială 40 °C, timp de staționare: 3 min.
- rampa I – 150 °C , viteza: 10 °C/min.
- rampa II- 250 °C, viteza: 15 °C/min., timp de staționare: 2 min.



Figura 4.9. Sistemul DSQ II Thermo (Focus GC și spectrometru de masă DSQII).

Reacția de oxidare a fost analizată în funcție de următorii parametrii:

- Conversia = $100 \times (C_0 - C_t) / C_0$; (%)
- Selectivitatea = $100 \times (\text{conversia în produsul dorit}) / (\text{conversia totală})$; (%)
- TOF = $[(C_0 - C_t) \times V \times M_S] / (M_{Me} \times t)$; (min^{-1} sau h^{-1});
- Eficacitatea apei oxigenate = $100 \times (\text{moli } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ consumați în oxidarea compusului organic}) / (\text{moli de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ consumați în procesul global})$; (%)

În aceste formule: C_0 = concentrația inițială în substrat (mol/L); t = timpul de reacție (min. sau h); C_t = concentrația substratului la timpul de reacție t (mol/L); M_{cat} = masa de catalizator (g); V = volumul masei de reacție (L); M_S = masa moleculară a substratului (g/mol); M_{Me} = masa de metal ($\text{Me} = \text{Cu}$) conținută în catalizator (g). După terminarea reacțiilor de oxidare, catalizatorii imobilizați s-au separat de produșii de reacție prin filtrare, după care s-au spălat cu acetonitril, s-au uscat și reutilizat în trei cicluri consecutive.

CAPITOLUL 5

Investigarea sistemelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari și poli(alcool vinilic)

Pe parcursul ultimului deceniu, un efort considerabil a fost concentrat pe dezvoltarea de noi materiale polimerice de înaltă performanță prin utilizarea nanotehnologiei. Aceste materiale sunt denumite “bio-nanocompozite” și oferă un domeniu fascinant de cercetare interdisciplinară, care combină știința materialelor, nanotehnologia și știința biologică. Noile materiale pe bază de polimeri biodegradabili și alte tipuri de materiale (argile, nanotuburi de carbon, etc.) pot fi utilizate în diferite aplicații care variază de la industria de ambalare a alimentelor, la medicină, industria farmaceutică și până la industria de automobile.

Există un interes crescut în cercetarea în domeniul materialelor pentru a fuziona caracteristicile unei matrici anorganice și proprietățile specifice ale unui compus organic pentru dezvoltarea anumitor structuri hibride.

5.1. Comportarea reologică a dispersiilor apoase pe bază de LDHs și poli(alcool vinilic)

Relația strânsă între caracteristicile de curgere și deformare ale corpurilor și structura acestora, indiferent de starea lor fizică, face ca orice proces să fie controlat și dirijat și din punctul de vedere al proprietăților reologice. Multe lichide pseudoplastice cum ar fi: emulsiile, suspensiile sau dispersiile de orice natură suferă transformări importante sub acțiunea forfecării care determină modificări esențiale ale mărimilor fizice care caracterizează curgerea.

Pentru a identifica rolul pe care îl are fiecare dintre componentele amestecului între polimeri și argile în comportarea complexă a materialelor hibride, s-au efectuat mai întâi studii pentru dispersii apoase de argilă, soluții de PVA în apă și apoi s-au elaborat și investigat sistemele ternare polimer/argilă/apă. S-a urmărit comportarea reologică în regim de forfecare continuă și sinusoidală cu scopul obținerii de informații referitoare la comportarea viscoelastică a acestor sisteme în strânsă legătură cu structura lor.

Răspunsul materialelor la diferite condiții de solicitare și temperatură s-a urmărit prin intermediul testelor de forfecare simplă, tixotropie, fluaj și recuperare elastică, baleiaj de frecvență, baleiaj de temperatură. În cazul măsurătorilor efectuate în condiții dinamice, pentru fiecare set de probe s-au investigat limitele domeniului de viscoelasticitate liniară. Toate probele s-au investigat în funcție de numărul de cicluri de îngheț/dezgheț.

5.1.3. Investigarea comportării reologice a sistemului hibrid pe bază de hidroxizi dublu lamelari și poli(alcool vinilic) în suspensie

Sistemul hibrid pe bază de LDHs și poli(alcool vinilic) a fost obținut prin intercalarea polimerului în interstraturile argilei prin metoda reconstrucției bazată pe efectul de memorie specific argilelor. S-au realizat sisteme LDHs/PVA utilizând argile de tip MgAl, ZnAl și MgFeAl, iar ca polimer s-a utilizat poli(alcoolul vinilic) – PVA.

Pentru studiul comportamentului reologic al probelor PVA/MgAlLDH, PVA/ZnAlLDH și PVA/MgFeAlLDH au fost efectuate următoarele teste: determinarea pragului de tensiune, baleiaj de frecvență, baleiaj de temperatură, fluaj și recuperare elastică și analiză tixotropică.

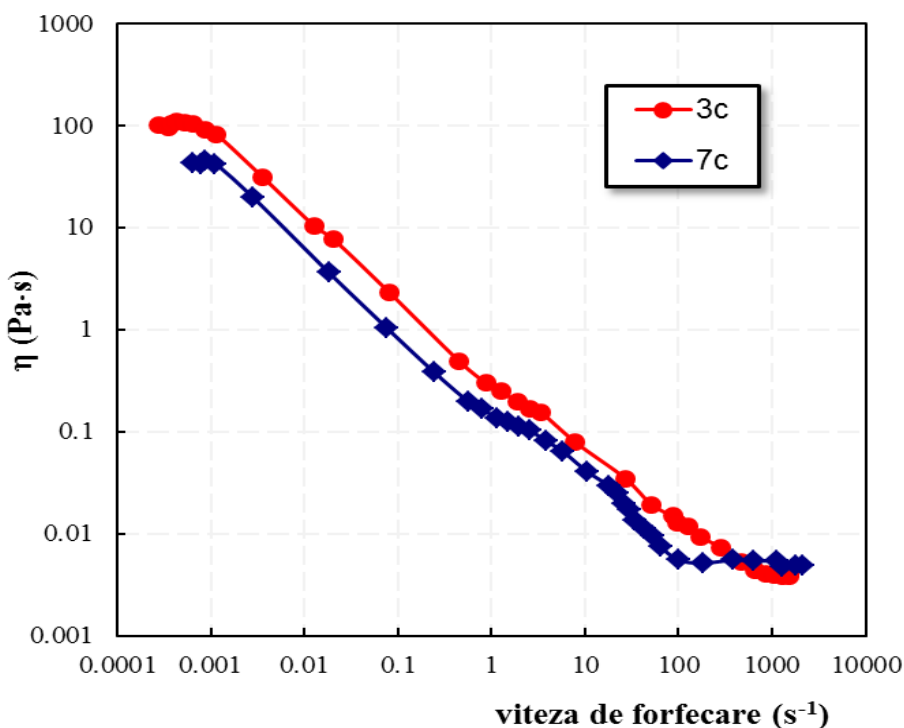


Figura 5.34. Variația viscozității cu viteza de forfecare la temperatura de 37°C pentru dispersia apoasă de PVA/MgAlLDH) după 3 și 7 cicluri de îngheț/dezgheț.

În figura 5.34 este prezentată variația viscozității în funcție de viteza de forfecare pentru proba PVA/MgAlLDH care a fost supusă procedurii de îngheț/dezgheț. Se poate observa că viscozitatea probei supusă înghețului este dependentă de viteza de forfecare, demonstrând un comportament nenenewtonian al probei. La valori ale $\dot{\gamma} < 0,001 \text{ s}^{-1}$ valoarea viscozității este de 99,45 Pa·s pentru PVA/MgAlLDH după 3 cicluri de îngheț/dezgheț și de 42,77 Pa·s pentru aceeași probă după 7 cicluri de îngheț/dezgheț. La valori ale $\dot{\gamma} > 182 \text{ s}^{-1}$ se înregistrează și cea de a doua viscozitate newtoniană, η_{∞} .

Panta dependenței viscozității de viteza de forfecare în domeniul nenenewtonian se modifică odată cu creșterea numărului de cicluri de îngheț/dezgheț (Tabel 5.8.).

Tabel 5.8. Valorile obținute pentru pragul de tensiune, prima și a doua viscozitate newtoniană și panta dependenței viscozității de viteza de forfecare pentru proba PVA/MgAlLDH fără îngheț comparativ cu proba supusă ciclurilor de îngheț/dezgheț.

	σ_0 (Pa)	η_0 (Pa·s)	η_{∞} (Pa·s)	n din relația $\eta \sim \dot{\gamma}^n$
PVA/MgAlLDH	-	0,013	-	-
1c	0	0,016	-	0,6
3c	0,1	99,45	0,004	0,73
7c	0,05	42,77	0,002	0,68

Sistemul hibrid PVA/MgFeAlLDH

Curba de curgere a dispersiei apoase PVA/MgFeAlLDH, respectiv variația viscozității probei în funcție de viteza de forfecare ($\dot{\gamma}$) în testul de forfecare simplă este prezentată în figura 5.35.

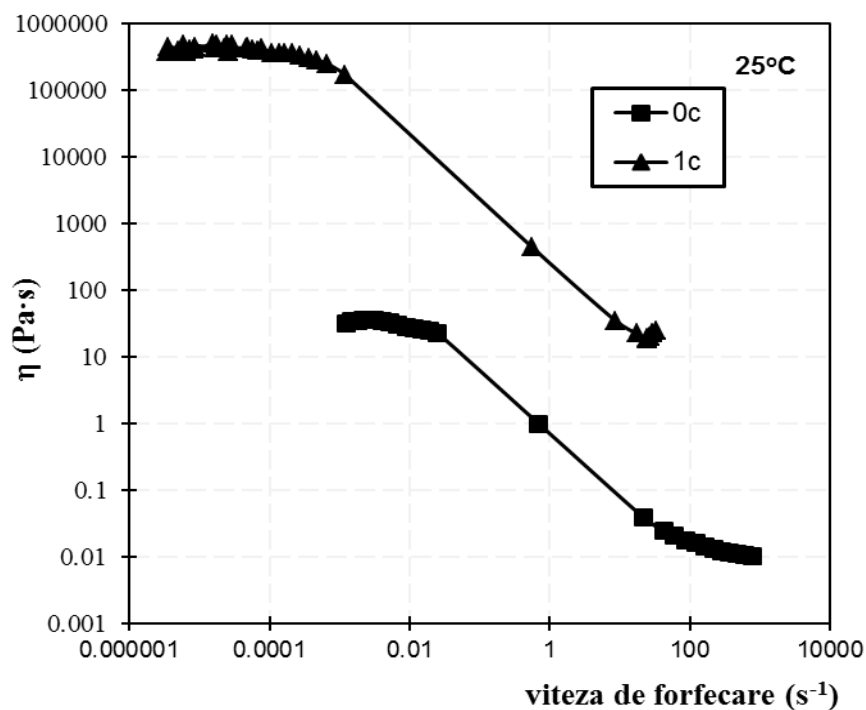


Figura 5.35. Variația viscozității cu viteza de forfecare la temperatura de 25°C pentru dispersia apoasă de PVA/MgFeAlLDH fără îngheț și după 1 ciclu de îngheț/dezgheț.

Se poate observa că prima viscozitate newtoniană a probei crește foarte mult cu creșterea numărului de cicluri de îngheț/dezgheț. În tabelul 5.9. sunt prezentate prima și a doua viscozitate newtoniană și panta dependenței viscozității de viteza de forfecare pentru dispersia apoasă PVA/MgFeAlLDH.

Tabel 5.9. Valorile obținute pentru prima și a doua viscozitate newtoniană și panta dependenței viscozității de viteza de forfecare pentru proba PVA/MgFeAlLDH fără îngheț comparativ cu proba supusă ciclului de îngheț/dezgheț.

	η_0 (Pa·s)	η_∞ (Pa·s)	n din relația $\eta \sim \dot{\gamma}^n$
PVA/MgFeAlLDH	32,13	0,01	0,94
1c	$4,47 \times 10^5$	18,39	0,92

Din figura 5.35 se observă că la viteza de forfecare de $0,001 \text{ s}^{-1}$ valoarea viscozității $\eta_0 = 32,13 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ și scade odată cu creșterea vitezei de forfecare la care este supusă proba. Se poate observa că după 1 ciclu de îngheț/dezgheț valoarea viscozității inițiale a probei PVA/MgFeAlLDH crește de 10^4 ori comparativ cu valoarea viscozității probei fără îngheț. Proba prezintă comportare nenewtoniană la creșterea vitezei de forfecare înregistrându-se și cea de a doua viscozitate newtoniană. Panta dependenței viscozității de viteza de forfecare în domeniul nenewtonian se modifică odată cu creșterea numărului de cicluri de îngheț/dezgheț (Tabel 5.9.), însă prezintă valori apropiate pentru proba fără îngheț comparativ cu proba supusă procesului de îngheț/dezgheț.

Comportarea dispersiei apoase PVA/LDH în teste de baleiaj de frecvență

Sistemul PVA/MgAlLDH

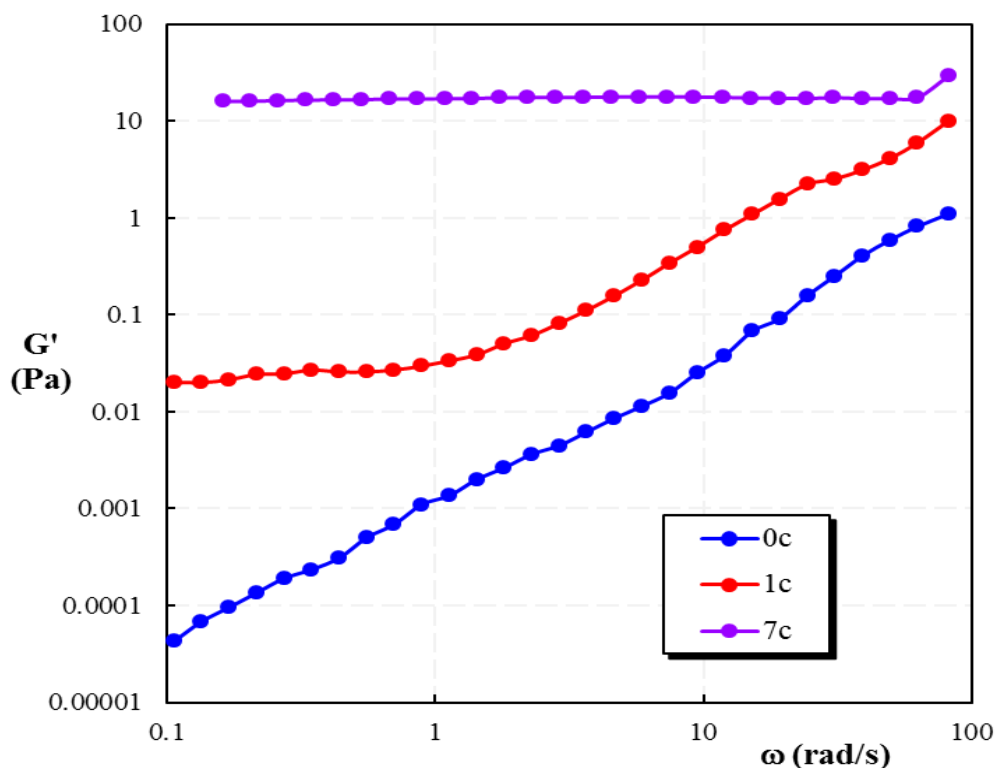


Figura 5.41. Comportarea modulului elastic (G') al probei PVA/MgAlLDH fără îngheț comparativ cu proba supusă procedurii de îngheț/dezgheț în testul de baleiaj de frecvență la temperatura de 37°C și tensiune de forfecare de 1 Pa .

Din figura 5.41. se poate observa că în cazul modulului G' al probei după 1 ciclu îngheț/dezgheț valoarea inițială este de 0,025 Pa și crește odată cu creșterea frecvenței de oscilație, ajungând la valoarea de 9,96 Pa la frecvența $\omega = 81,9$ rad/s. Valoarea G' în cazul probei după 7 cicluri de îngheț/dezgheț se menține constantă în jurul valorii de 15,80 Pa pe întreg domeniul de frecvență de oscilație la care a fost realizat testul. Se poate observa că modulul G' al probei după 1 și 7 cicluri de îngheț/dezgheț prezintă valori apropiate la frecvența de oscilație $\omega = 81,9$ rad/s.

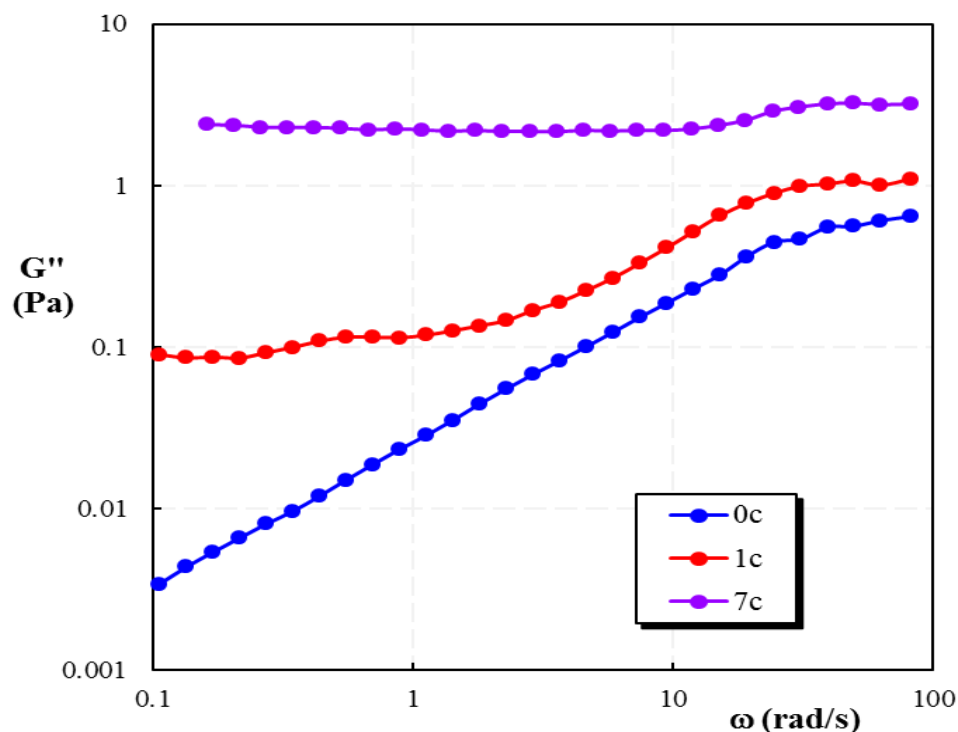


Figura 5.42. Comportarea modulului viscos (G'') al probei PVA/MgAlLDH fără îngheț comparativ cu proba supusă procedurii de îngheț/dezgheț în testul de baleiaj de frecvență la temperatura de 37°C și tensiune de forfecare de 1 Pa.

În figura 5.42. este prezentat comportamentul reologic al modulului viscos în testul de baleiaj de frecvență realizat pentru proba PVA/MgAlLDH supusă procedurii de îngheț/dezgheț în funcție de temperatură și frecvența de oscilație. Se poate observa că în graficul de mai sus sunt prezentate valorile modulului viscos al probei după diferite cicluri de îngheț/dezgheț și fără îngheț comparativ pentru a putea analiza efectul procesului de îngheț/dezgheț, a numărului de cicluri de îngheț/dezgheț și a temperaturii la care este realizat testul asupra structurii probei.

Se poate observa că valorile modulului viscos al probei PVA/MgAILDH cresc odată cu creșterea frecvenței de oscilație. Ca și în cazul modulului elastic, valoarea modulului viscos al probei după 7 cicluri de îngheț/dezgheț este mai mare decât al celorlalte probe.

Sistemul hibrid PVA/ZnAILDH

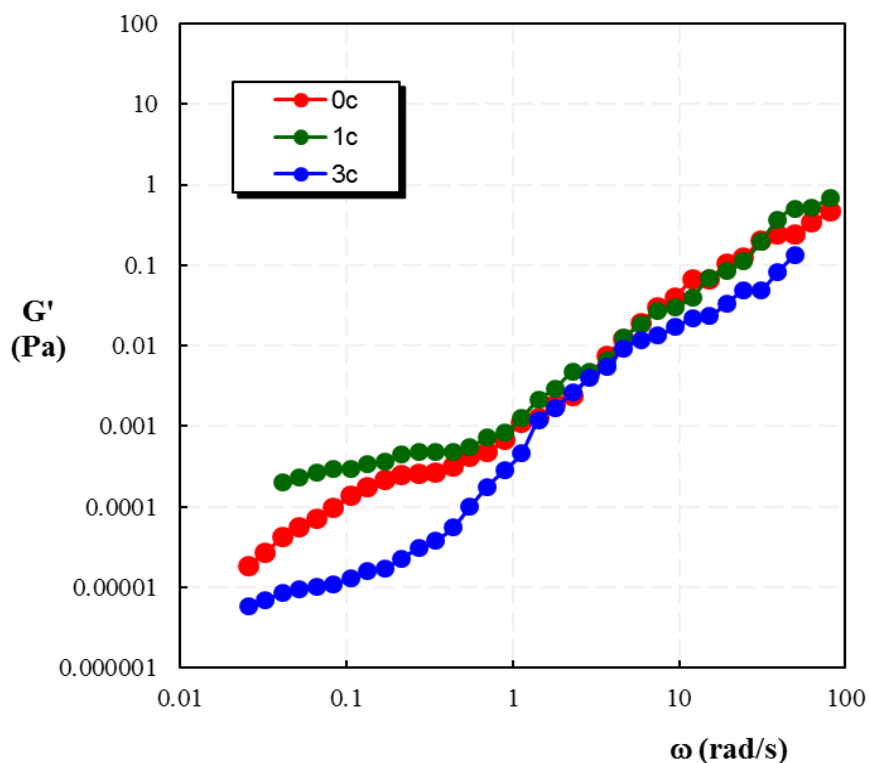


Figura 5.44. Comportarea modulului elastic (G') al probei PVA/ZnAILDH fără îngheț comparativ cu proba supusă procedurii de îngheț/dezgheț în testul de baleiaj de frecvență la temperatura de 37°C și tensiune de forfecare de 1 Pa.

În figura 5.44 sunt prezentate comparativ valorile modulului elastic obținute pentru proba PVA/ZnAILDH fără îngheț și după mai multe cicluri de îngheț/dezgheț. Se poate observa că valorile G' cresc odată cu creșterea frecvenței de oscilație pentru probă indiferent de stadiile în care se află.

Dacă valorile inițiale ale modulului sunt diferite pentru proba PVA/ZnAILDH fără îngheț și după ciclurile de îngheț/dezgheț, valorile finale sunt aproximativ apropiate. Astfel, valoarea inițială a G' pentru proba fără îngheț este de $1,86 \times 10^{-5}$ Pa, după 1 ciclu de îngheț/dezgheț este de $2,34 \times 10^{-4}$ Pa, iar după 3 cicluri de îngheț/dezgheț este de $5,89 \times 10^{-6}$. La frecvența de oscilație de

81,91 rad/s valorile modulului pentru proba PVA/ZnAILDH fără îngheț și după ciclurile de îngheț/dezgheț sunt aproximativ egale.

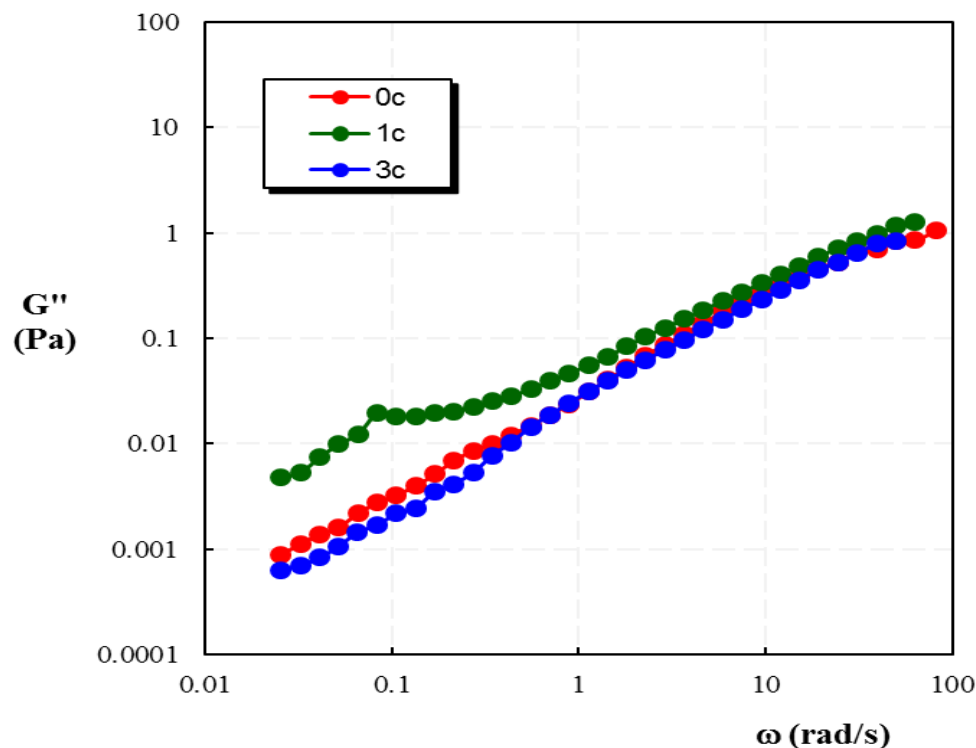


Figura 5.45. Comportarea modulului viscos (G'') al probei PVA/ZnAILDH fără îngheț comparativ cu proba supusă ciclurilor criogenice în testul de baleiaj de frecvență la temperatura de 37°C și tensiune de forfecare de 1 Pa.

În figura 5.45. sunt prezentate valorile modulului viscos obținute în testul de baleiaj de frecvență pentru proba PVA/ZnAILDH fără îngheț și după diferite cicluri de îngheț/dezgheț la temperatura de 37°C și tensiune de forfecare constantă de 1 Pa. Se poate observa că valorile G' la $\omega = 0,025$ rad/s pentru proba fără îngheț și pentru proba după 3 cicluri de îngheț/dezgheț sunt aproximativ egale fiind de $6,31 \times 10^{-4}$ Pa, în timp ce G' pentru proba după 1 ciclu de îngheț/dezgheț este de $4,79 \times 10^{-3}$ Pa. De asemenea, se poate observa că valorile G' la $\omega = 81,91$ rad/s sunt aproximativ egale pentru proba fără îngheț și după ciclurile de îngheț/dezgheț.

În urma testului de baleiaj de frecvență realizat pentru proba PVA/ZnAILDH fără îngheț și după supunerea probei la cicluri repetate de îngheț/dezgheț s-a observat că există diferențe în structura probei după 1 ciclu de îngheț/dezgheț.

Sistemul PVA/MgFeAILDH

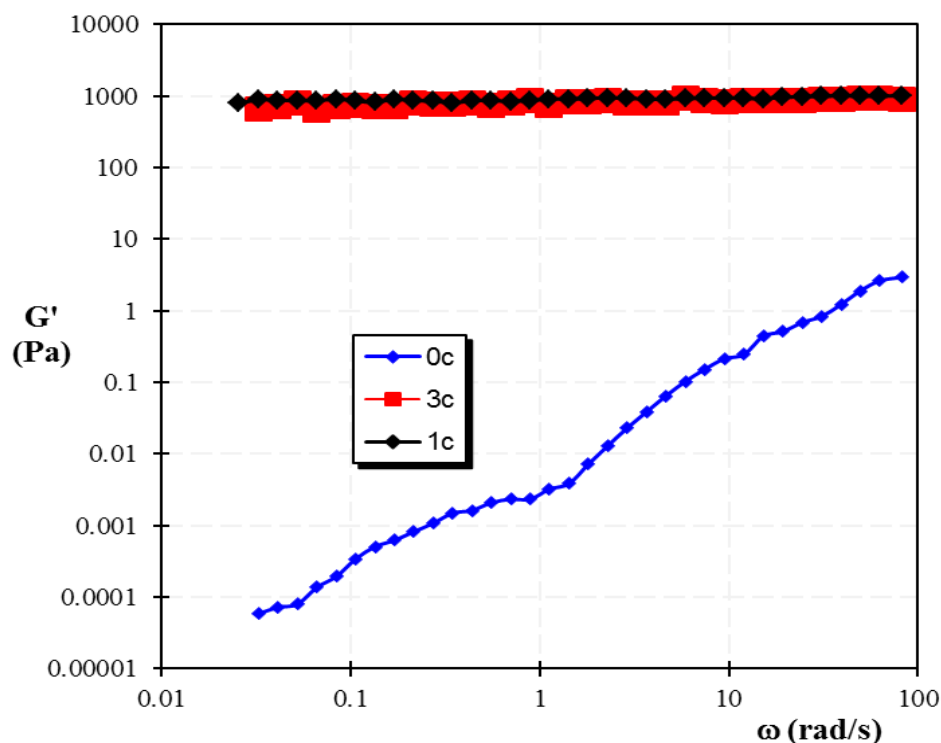


Figura 5.48. Comportarea modulului elastic (G') al probei PVA/MgFeAILDH fără îngheț comparativ cu proba supusă procedurii de îngheț/dezgheț în testul de baleiaj de frecvență la temperatura de 37°C și tensiune de forfecare de 1 Pa.

În figura 5.48. este prezentată comportarea reologică a modulului elastic (G') în testul de baleiaj de frecvență pentru proba PVA/MgFeAILDH fără îngheț și după ciclurile de îngheț/dezgheț. Se poate observa că pentru proba fără îngheț valoarea modulului elastic este influențată de creșterea frecvenței de oscilație, aceasta crescând odată cu creșterea frecvenței de oscilație. În cazul probei analizată după 1 și 3 cicluri de îngheț/dezgheț se poate observa că valoarea modulului elastic nu este influențată de creșterea frecvenței de oscilație, valoarea acestuia rămânând constantă în jurul valorii de aproximativ 822 Pa.

Același comportament s-a observat și în cazul modulului viscos pentru proba PVA/MgFeAILDH fără îngheț și după diferite cicluri de îngheț/dezgheț. În cazul modulului viscos pentru proba analizată după 1 și 3 cicluri de îngheț/dezgheț se observă o ușoară creștere în jurul frecvenței de oscilație de 10 rad/s, după care valoarea G'' rămâne constantă. Valoarea G'' pentru proba fără îngheț crește odată cu creșterea frecvenței de oscilație.

Valoarea viscozității pentru proba fără îngheț nu este influențată de creșterea frecvenței de oscilație prezentând doar mici variații în jurul valorii de 0,03 Pa·s. În cazul probei analizată după 1 și 3 cicluri de îngheț/dezgheț se poate observa că viscozitatea este influențată de creșterea frecvenței de oscilație, valoarea acesteia scăzând de la $2,83 \times 10^4$ Pa·s la valoarea de 11,2 Pa·s odată cu creșterea frecvenței de oscilație.

Comportarea dispersiei de argilă în testul de fluaj și recuperare elastică

Sistemul hibrid PVA/MgAlLDH

În figura 5.51 este prezentată curba de fluaj și recuperare elastică pentru proba PVA/MgAlLDH după 7 cicluri de îngheț/dezgheț la diferite tensiuni de forfecare (0,3 Pa, 0,5 Pa și 1 Pa) timp de 30 s. Se poate observa că proba prezintă recuperare elastică în cazul tuturor tensiunilor de forfecare aplicate.

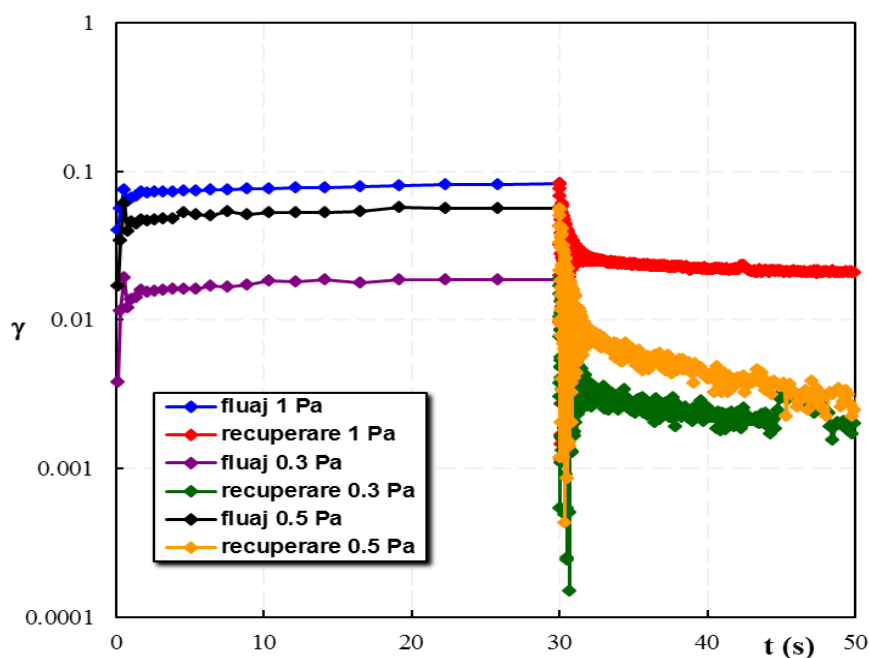


Figura 5.51. Reprezentarea curbei de fluaj și recuperare elastică pentru proba PVA/MgAlLDH după 7 cicluri de îngheț/dezgheț, la diferite tensiuni de forfecare și temperatura de 37°C.

Sistemul hibrid PVA/ZnAlLDH

În cazul testului de fluaj și recuperare elastică efectuat pentru proba PVA/ZnAlLDH fără îngheț s-au aplicat mai multe tensiuni de forfecare (20 Pa, 50 Pa și 100 Pa) timp de 20 s după care

tensiunea aplicată a fost îndepărtată. În figura 5.52 sunt prezentate curbele de fluaj și recuperare elastică pentru proba PVA/ZnAILDH fără îngheț, și se poate observa că proba prezintă recuperare elastică după aplicarea mai multor tensiuni de forfecare.

S-a observat că după supunerea dispersiei apoase de PVA/ZnAILDH la procedeul de îngheț/dezgheț și efectuarea testului de fluaj și recuperare elastică, proba nu mai prezintă recuperare elastică, comparativ cu proba fără îngheț care prezintă recuperare elastică.

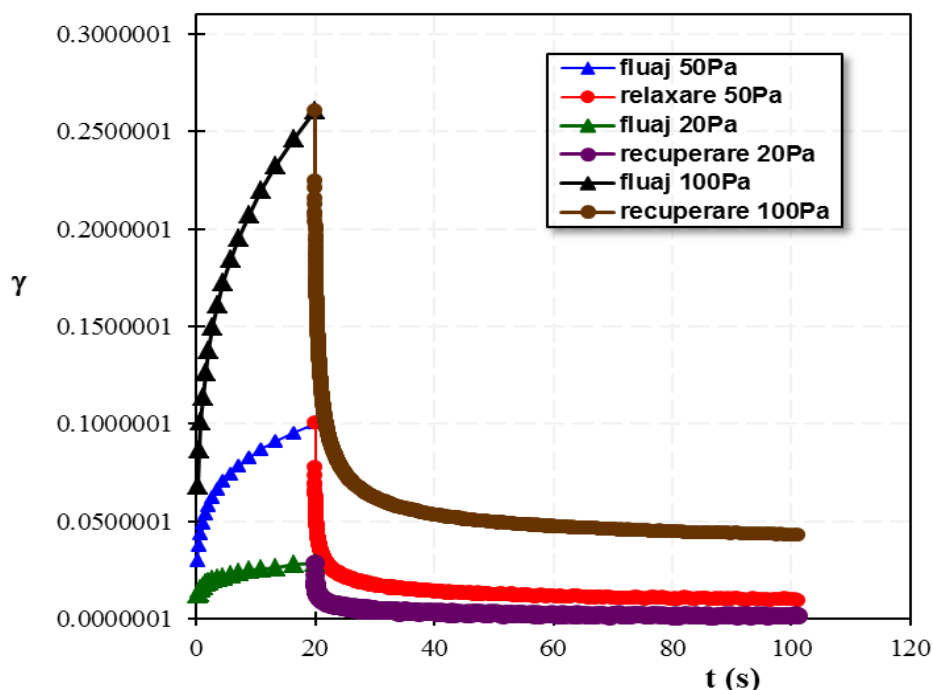


Figura 5.52. Reprezentarea curbei de fluaj și recuperare elastică pentru proba PVA/ZnAILDH fără îngheț, la diferite tensiuni de forfecare și temperatura de 25°C.

Sistemul hibrid PVA/MgFeAILDH

Testul de fluaj și recuperare elastică a fost efectuat și pentru proba PVA/MgAILDH fără îngheț și după ce proba a fost supusă procedurii de îngheț/dezgheț.

În cazul dispersiei apoase de PVA/MgFeAILDH care nu a fost supusă procedurii de îngheț/dezgheț s-a efectuat testul de fluaj și recuperare elastică prin aplicarea unei tensiuni de forfecare de 0,5 Pa diferite perioade de timp (20s, 40s și 60s). În figura 5.53 sunt prezentate curbele de fluaj și recuperare elastică obținute pentru proba PVA/MgFeAILDH neînghețată.

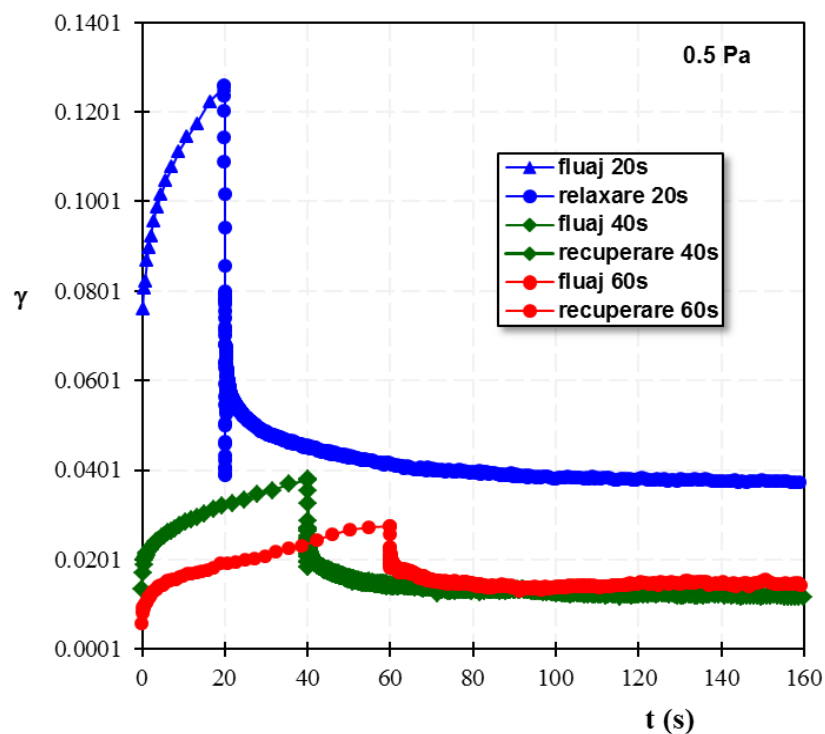


Figura 5.53. Reprezentarea curbei de fluaș și recuperare elastică pentru proba PVA/MgFeAlLDH fără îngheț la tensiunea de forfecare de 0,5Pa și temperatura de 37°C.

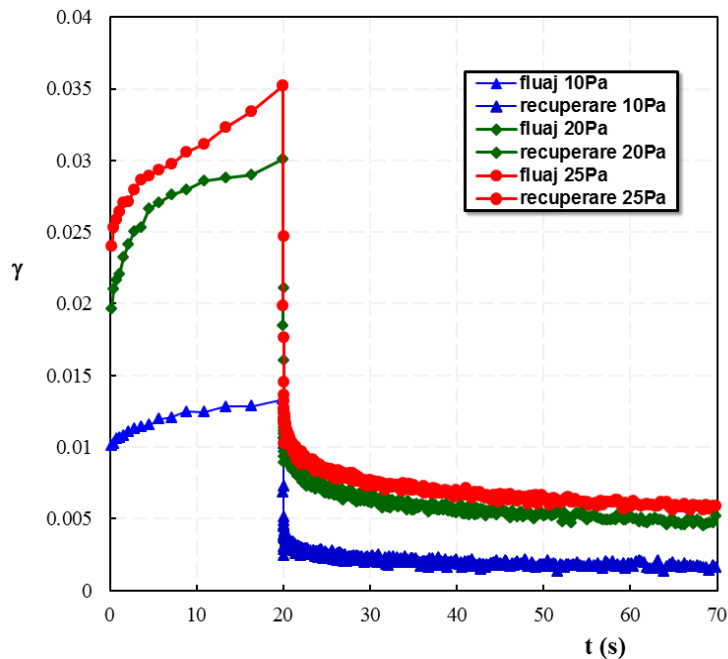


Figura 5.54. Reprezentarea curbei de fluaș și recuperare elastică pentru proba PVA/MgFeAlLDH după 1 ciclu de îngheț/dezgheț la diferite tensiuni de forfecare și temperatura de 25°C.

În figura 5.54. este reprezentat testul de fluaj și recuperare elastică efectuat pentru proba PVA/MgFeAILDH după 1 ciclu de îngheț/dezgheț la temperatura de 25°C și diferite tensiuni de forfecare. Proba a fost supusă tensiunii de forfecare timp de 20 de secunde după care tensiunea aplicată a fost îndepărtată și s-a analizat procentul de recuperare elastică.

5.2. Investigarea structurală a materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari/poli(alcool vinilic)

Organizarea morfologică a probelor PVA/MgAILDH, PVA/ZnAILDH și PVA/MgFeAILDH supuse procedului de îngheț/dezgheț a fost analizată prin intermediul microscopiei electronice de baleiaj. Rezultatele obținute în urma analizei SEM pentru probele menționate relevă o morfologie foarte complexă a particulelor dispersate, care variază foarte mult ca formă și ca mărime.

În figura 5.57. sunt prezentate imaginile SEM obținute pentru proba PVA/MgAILDH în diferite stadii comparativ cu proba MgAILDH. Se poate observa structura inițială a argilei de tip MgAILDH care se prezintă sub formă de particule de formă hexagonală interconectate între ele. Dimensiunea particulelor de tip MgAILDH este de aproximativ 130 nm (figura 5.57 –D). Se poate observa că odată cu intercalarea polimerului, structura inițială a argilei se modifică. Forma hexagonală a particulelor nu mai este atât de bine definită, polimerul aderând la suprafața particulelor. Astfel, dacă în cazul probei PVA/MgAILDH fără îngheț forma particulelor de argilă este încă vizibilă (figura 5.57-A), odată cu supunerea la procedeu de îngheț/dezgheț polimerul se extinde și modifică astfel structura texturală a argilei (figura 5.57-B, C). Putem spune că supunerea probei la îngheț/dezgheț modifică structura texturală atât a argilei, cât și a polimerului.

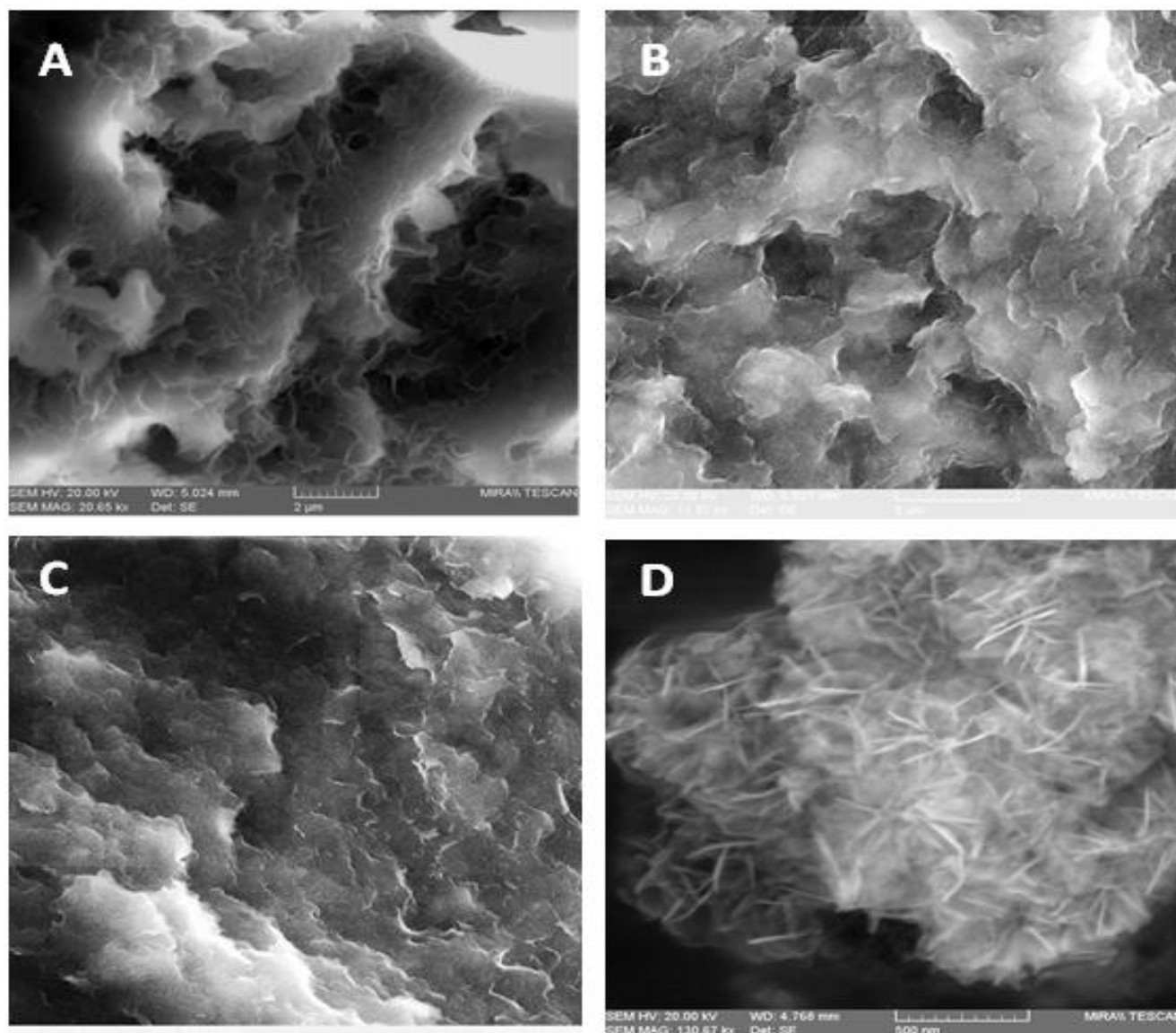


Figura 5.57. Imagini SEM ale probei PVA/MgAlLDH: A – neînghețat, B – după 1 ciclu îngheț/dezgheț, C – după 3 cicluri îngheț/dezgheț, D – MgAlLDH.

În figura 5.58 sunt prezentate imaginile SEM obținute pentru proba PVA/MgFeAlLDH fără îngheț și după diferite cicluri de îngheț/dezgheț și, comparativ, proba MgFeAlLDH. În figura 5.58-D se poate observa structura texturală a argilei de tip MgFeAlLDH care prezintă particule de formă hexagonală, interconectate, structură asemănătoare cu cea a argilei de tip MgAlLDH, cu puține diferențe datorate în principal modului diferit de interconectare, aglomerarea particulelor și modificarea dimensiunii particulelor. În general, dimensiunea particulelor de MgFeAlLDH este de 100 nm.

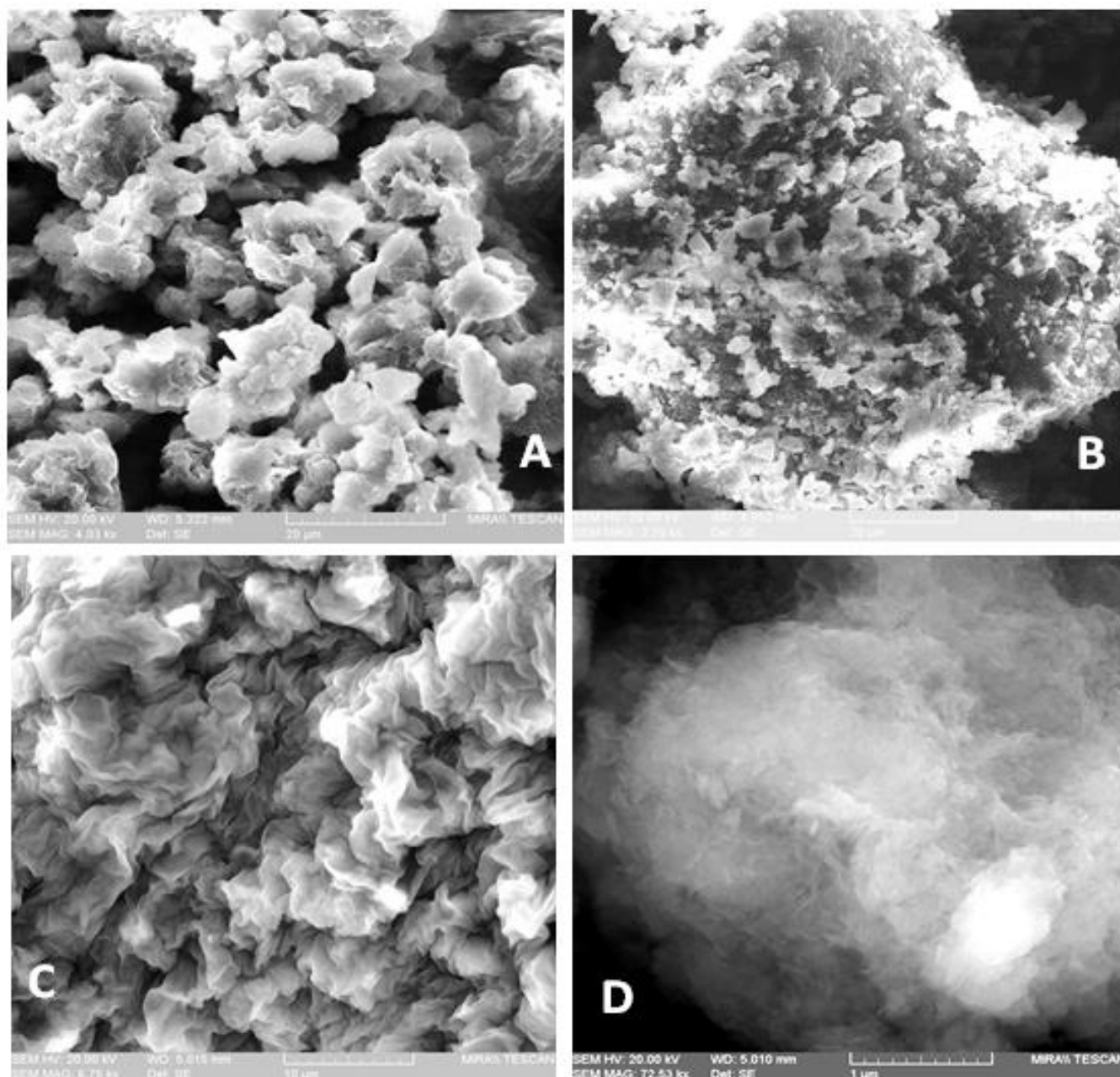


Figura 5.58. Imagini SEM ale probei PVA/MgFeAlLDH: A – neînghețat, B – după 1 ciclu îngheț/dezgheț, C – după 3 cicluri îngheț/dezgheț, D – MgFeAlLDH.

În figura 5.58 –A se poate observa structura texturală a probei PVA/MgFeAlLDH fără îngheț și modul în care polimerul aderă la suprafața particulelor de LDH. Forma hexagonală a particulelor de LDH încă este vizibilă, polimerul formând formațiuni ascuțite pe suprafața particulelor de LDH. După supunerea probei la repetate cicluri de îngheț/dezgheț, forma

hexagonală a particulelor de LDH nu mai este foarte vizibilă, din cauza faptului că polimerul acoperă din ce în ce mai mult particulele de LDH.

Concluzii generale

- Au fost sintetizate prin metoda coprecipitării hidroxizii dublu lamelari de tip MgAlLDH, ZnAlLDH și MgFeAlLDH.
- Prin metoda reconstrucției au fost sintetizate materiale hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari și polimeri. Materialele utilizate au fost argilele de tip MgAlLDH, ZnAlLDH, MgFeAlLDH și polimerul poli(alcool vinilic).
- Materialele hibride obținute au fost supuse procedurii de îngheț/dezgheț repetat cu scopul de a analiza modificările care apar în structura materialelor hibride comparativ cu structura materialelor inițiale.
- Caracterizarea materialelor de tip MgAlLDH și poli(alcool vinilic) (PVA) a fost efectuată prin realizarea testelor de reologie – determinarea pragului de tensiune, baleiaj de frecvență, baleiaj de temperatură, curbe de fluaj și recuperare elastică și tixotropie).
- Materialele hibride obținute și supuse ulterior procedurii de îngheț/dezgheț au fost, de asemenea, caracterizate din punct de vedere al comportamentului reologic și morfologic prin spectroscopie electronică de baleiaj.
- În urma studiilor efectuate s-a observat că materialele supuse procedurii de îngheț/dezgheț prezintă un grad mai mare de elasticitate, rezistență termică și o vâscozitate mai mare comparativ cu proprietățile materialelor inițiale.
- De asemenea, s-a observat că numărul de cicluri de îngheț/dezgheț la care au fost supuse probele analizate influențează comportamentul reologic și structura morfologică a probelor.

CAPITOLUL 6

Stabilirea interacțiunilor care apar în sisteme ternare chitosan/poli(alcool vinilic)/solvent

6.1. Determinarea compatibilității chitosan/poli(alcool vinilic)

Amestecurile de polimeri reprezintă un mod economic de a obține materiale cu proprietăți neesare în diferite aplicații. În unele cazuri apar efecte sinergice și amestecurile de polimeri prezenți au proprietăți îmbunătățite în comparație cu componentele pure. O atenție deosebită a fost acordată în ultimii ani materialelor polimerice sensibile la stimuli care pot fi folosite ca sisteme de eliberare a medicamentelor (Abdelaal și colab., 2007) sau ca elemente de activare (Kim și colab., 2002).

Prima etapă a studiului nostru a avut drept scop investigarea proprietăților amestecurilor dintre un polimer natural (chitosan) și un polimer sintetic (poli(alcool vinilic) PVA): în soluții diluate prin viscozimetrie și sub formă de dispersii coloidale sau geluri prin reologie. Studiul de compatibilitate al amestecului celor doi polimeri a fost realizat la temperatura de 37°C și s-a urmărit efectul mai multor parametri (pH, masa moleculară a PVA, efectul solventului) asupra miscibilității determinându-se astfel condițiile de formare a complexelor interpolimerici.

Pentru a înțelege comportamentul amestecului CH/PVA în soluție au fost efectuate investigații experimentale ca o funcție a concentrației totale de polimer pentru diferite fracții gravimetrice ale PVA din amestecul binar de polimeri (w_2) și apoi comparate cu soluțiile inițiale de CH și PVA.

Viscozitatea intrinsecă și interacțiunile hidrodinamice expuse în soluție diluată au fost evaluate prin utilizarea ecuației Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]_H + k_H \cdot [\eta]_H^2 \cdot c \quad (6.1)$$

unde: η_{sp}/c este viscozitatea redusă, k_H reprezintă constanta Huggins care oferă informații cu privire la interacțiunile polimerilor și calitatea solventului, $[\eta]_H$ este viscozitatea intrinsecă determinată prin metoda Huggins și c este concentrația polimerului.

Figura 6.1. prezintă datele experimentale obținute pentru diferite compoziții ale amestecului de polimeri prin utilizarea metodei Huggins. Dependențele viscozității reduse în funcție de concentrație sunt aproximativ liniare pentru conținut ridicat de PVA, dar cu creșterea conținutului de CH, abaterea de la dependența liniară poate fi observată la concentrații scăzute de polimer.

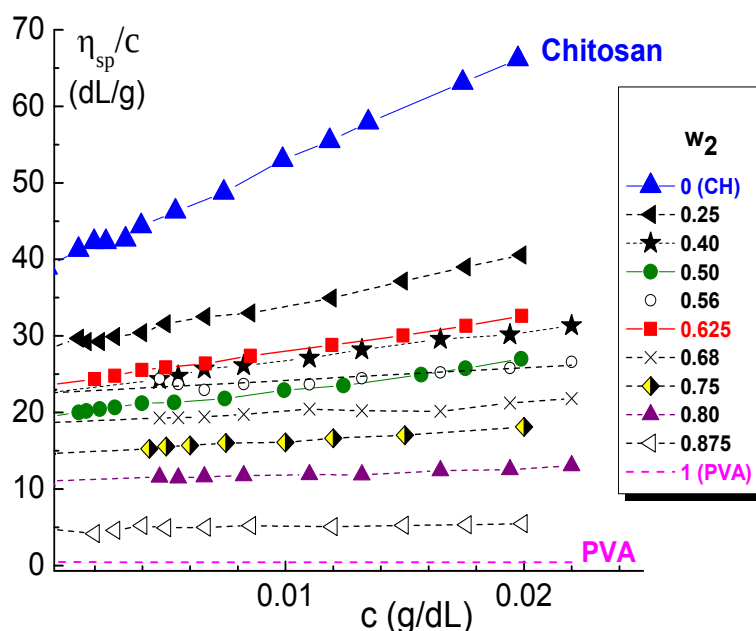


Figura 6.1. Variația η_{sp}/c în funcție de concentrația polimerului pentru valori diferite ale fracției gravimetrice ale PVA (w_2), la temperatura de 37°C și pH = 3,2.

Pentru o determinare exactă a viscozității intrinseci cu ecuația (6.1), datele obținute în regiunea foarte diluată au fost excluse și numai datele pentru care viscozitatea relativă este în domeniul 1,2 – 1,9 au fost luate în considerare.

În soluție cu tărie ionică scăzută, pH = 3,2, în prezentul studiu, formarea interacțiunilor intermoleculare dintre chitosan și lanțurile de PVA sunt favorizate pentru $0,6 < w_2 < 0,85$, rezultând o creștere a viscozității intrinseci (figura 6.3a.). Deviația maximă a viscozității intrinseci de la comportarea dată de legea aditivității ($[\eta]_{add} = [\eta]_{CH} w_{CH} + [\eta]_{PVA} w_{PVA}$) observată pentru w_2 de aproximativ 0,625 (figura 6.3b.), care indică faptul că au loc interacțiuni între cei doi polimeri. Valorile parametrului b_w devin pozitive în jurul valorii $w_2 = 0,56$,

indicând faptul că interacțiunile dintre moleculele de solvent și macromolecule sunt favorabile termodinamic.

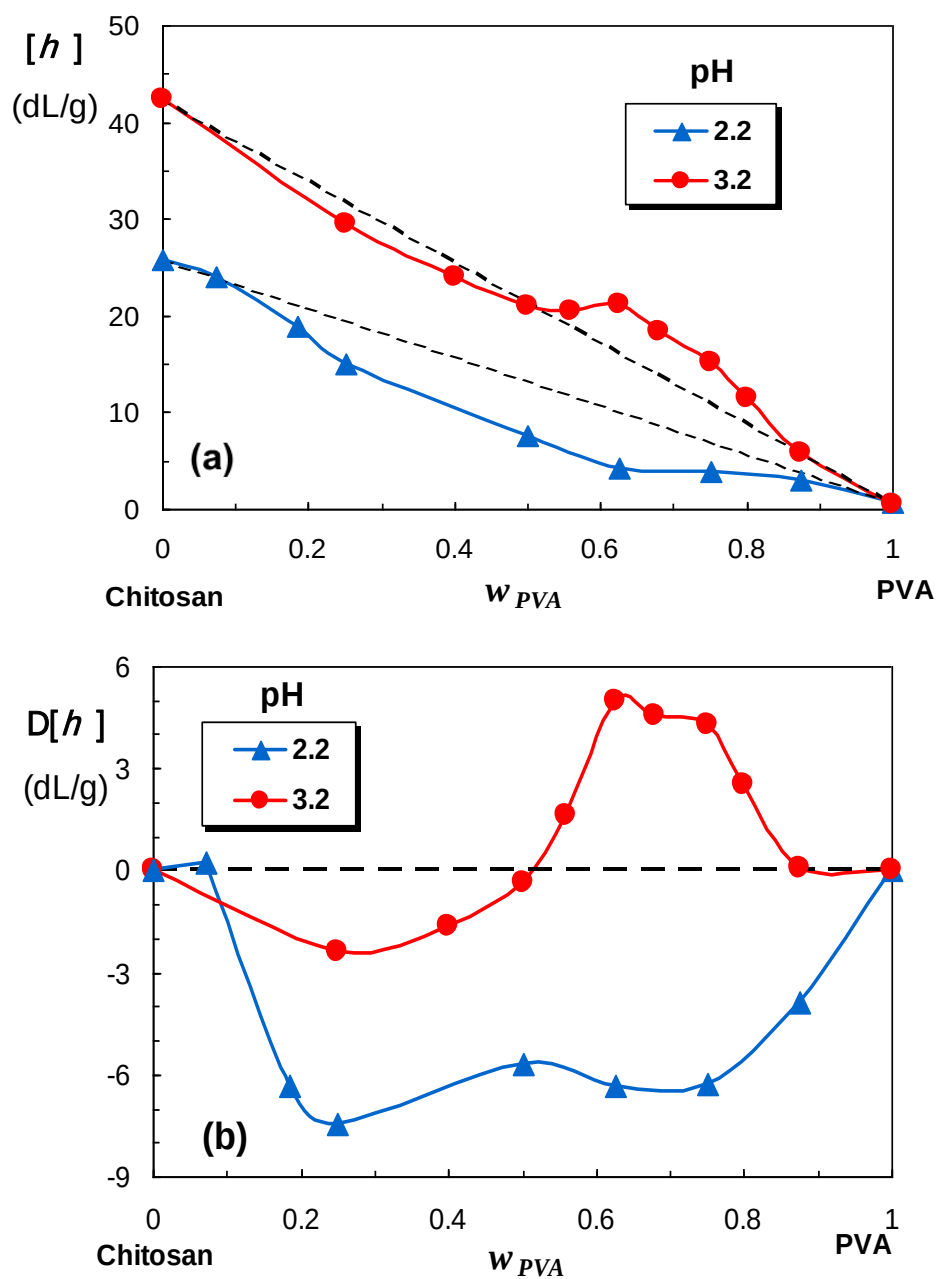


Figura 6.3. (a) Efectul pH-ului asupra dependenței $[\eta] = f(w_2)$ pentru amestecurile CH/PVA.

Liniile punctate corespund valorilor calculate conform legii de aditivitate. (b) Deviația viscozității intrinseci de la aditivitate, $\Delta[\eta]$ în funcție de compoziția polimerului (w_2) pentru amestecurile CH/PVA la două valori ale pH-ului.

Aceleași investigații viscozimetrice au fost efectuate pentru soluții cu pH mai mic (2.6) cu scopul de a explora influența pH-ului asupra formării complexilor interpolimerici. După cum se poate observa în figura 6.3., viscozitatea intrinsecă a soluțiilor de chitosan la $\text{pH} = 3,2$ este remarcabil mai mare decât a tuturor sistemelor care conțin PVA datorită legăturii de hidrogen interne puternice din chitosan. Grupele hidroxil ale lanțurilor de PVA pot participa de asemenea la formarea de legături de hidrogen cu chitosanul. Masa moleculară a probelor de PVA este mult mai mică decât a chitosanului și lanțul macromolecular de PVA prezintă flexibilitate mai mare decât a chitosanului. Prin urmare, amestecurile CH/PVA prezintă viscozitate intrinsecă mai scăzută decât chitosanul în aceleași condiții de solvent și temperatură.

Prin intermediul legăturilor de hidrogen care se stabilesc între grupele OH ale PVA și grupele NH_2 sau OH ale chitosanului, s-a observat că numărul legăturilor și tăria acestora sunt influențate de pH-ul soluției.

Concluzii generale

- Amestecurile de chitosan/poli(alcool vinilic) în soluție de acid acetic de diferite concentrații (0,2% și 2%) au fost investigate viscozimetric la temperatura de 37°C cu scopul de a stabili condițiile optime la care apar interacțiunile polimer-polimer (concentrația de acid acetic, raportul dintre polimeri).
- Pentru evaluarea parametrilor viscozimetrici ai polimerilor în soluție a fost utilizată o nouă metodă de analiză propusă de Wolf și valorile estimate au fost apoi comparate cu rezultatele obținute prin metoda Huggins.
- Interacțiunile dintre cei doi polimeri în soluții de acid acetic au fost analizate luând în considerare trei criterii de miscibilitate: Δb , α și $\Delta[\eta]_m$. Conform acestor parametri de miscibilitate, cei doi polimeri sunt miscibili în soluții de 2% acid acetic, iar în soluții de 0,2% acid acetic polimerii au prezentat cel mai mare grad de miscibilitate pentru soluții cu 90% conținut de poli(alcool vinilic) în amestec.

CAPITOLUL 7

Investigarea materialelor hibride chitosan/ poli(alcool vinilic) /hidroxizi dublu lamelari

Interesul față de gelurile reticulate fizic a crescut în ultimii ani datorită eliminării agenților de reticulare din aceste hidrogeluri (Kumar și colab., 2004). Pentru formarea hidrogelurilor reticulate fizic sunt necesare, în principal, două condiții:

- interacțiunile inter-lanț din rețeaua moleculară trebuie să fie suficient de puternice pentru a forma puncte de joncțiuni semi-permanente;
- rețeaua trebuie să permită pătrunderea moleculelor de apă în interiorul rețelei de polimer (Berger și colab., 2004).

7.1. Investigarea gelurilor fizice chitosan/poli(alcool vinilic) /hidroxizi dublu lamelari

Scopul realizării gelurilor fizice cu diferite valori de pH a fost de a observa comportamentul materialului la un pH acid care favorizează chitosanul, dar și spre un pH bazic care favorizează argila. S-au realizat geluri cu pH-urile 3, 5,5, 7, 8 și 9 care au fost ulterior analizate din punct de vedere reologic pentru a se urmări comportarea parametrilor viscoelastici în funcție de valoarea pH-ului. În realizarea acestei probe s-a păstrat raportul 5% polimer și 2,2% argilă ca în cazul probelor cu PVA/LDH, astfel avem 62,5% PVA și 37,5% Chitosan (valoarea acestui raport a fost determinată în urma testelor de viscozimetrie pentru soluția PVA-CH) și 2,2% MgAlLDH.

7.1.1. Investigarea reologică a sistemului hibrid chitosan/poli(alcool vinilic) /LDHs

Teste de baleiaj de frecvență

Măsurătorile în regim dinamic oferă informații referitoare la comportarea viscoelastică a materialelor în strânsă legătură cu structura acestor sisteme. Forma curbelor poate fi foarte diferită în funcție, pe de o parte, de caracteristicile materialului și, pe de altă parte, de domeniul de valori ale variabilei independente (frecvență de oscilație, tensiune de forfecare, timp).

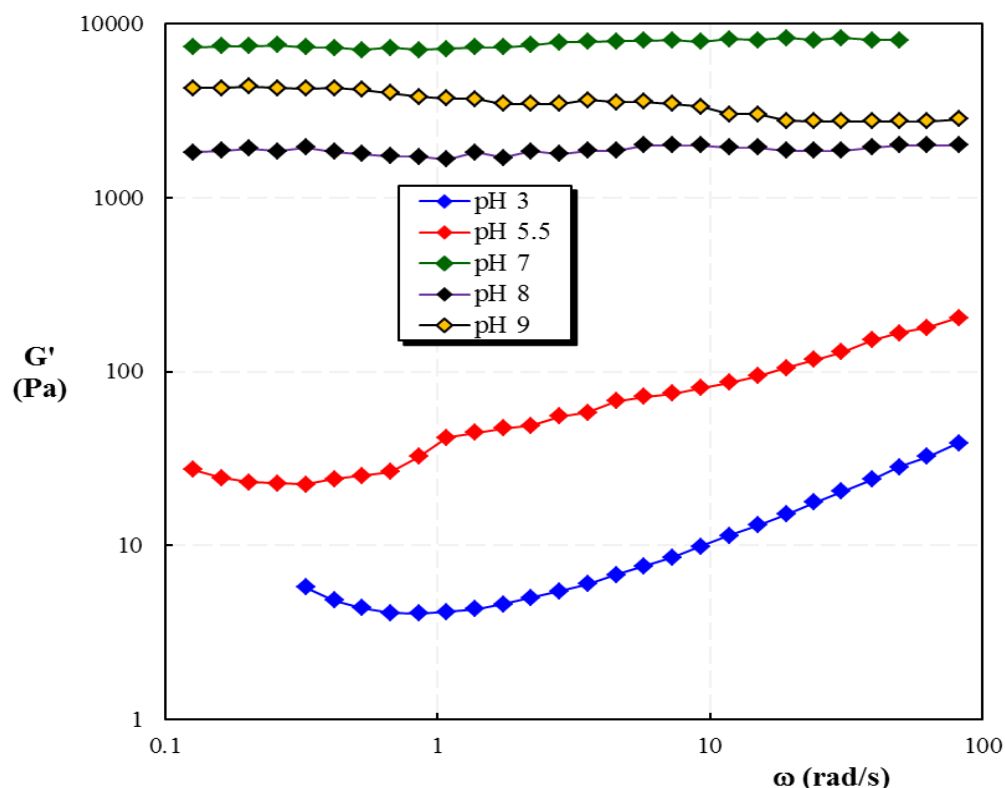


Figura 7.6. Comportarea modulului elastic (G') al probei CH/PVA/LDH cu diferite valori de pH în testul de baleiaj de frecvență la temperatura de 37°C și tensiune de forfecare de 1 Pa.

Din figura 7.6. se poate observa că valoarea modulului elastic este influențată de creșterea frecvenței de oscilație și de valoarea pH-ului. Se poate observa că valoarea G' crește odată cu creșterea frecvenței de oscilație în cazul probei cu valorile pH-ului de 3 și 5,5, în timp ce pentru probele cu pH de 7, 8 și 9 valoarea G' se menține constantă nefiind influențată de creșterea frecvenței de oscilație. Se observă că valorile modulului elastic cresc odată cu creșterea pH-ului, astfel, valoarea G' pentru proba cu pH = 3 la frecvența de 0,32 rad/s este de 5,75 Pa în timp ce pentru proba cu pH = 7 este de 7328 Pa. Proba cu pH = 7 prezintă cele mai mari valori ale G' și G'' comparativ cu celelalte probe.

În cazul modulului viscos se observă același comportament pentru proba CH/PVA/LDH cu diferite valori ale pH-ului. De asemenea, valorile modulului viscos pentru probele cu pH-ul având valorile 8 și 9 nu sunt influențate de creșterea frecvenței de oscilație fiind constante pe

întreg domeniul de frecvență de oscilație la care a fost efectuat testul. Valorile G'' pentru probele cu pH-ul având valorile 3 și 5,5 cresc odată cu creșterea frecvenței de oscilație, în timp ce valoarea G'' pentru proba cu pH = 7 scade cu creșterea frecvenței de oscilație (figura 7.7).

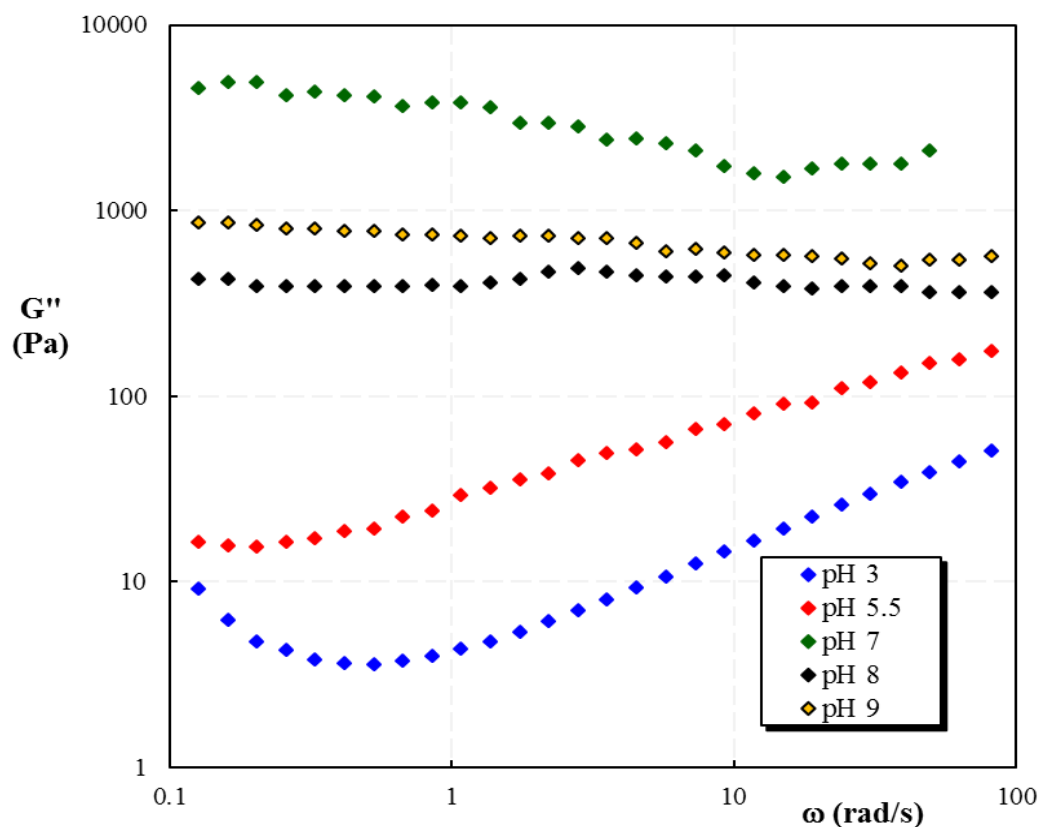


Figura 7.7. Comportarea modulului elastic (G'') al probei CH/PVA/LDH cu diferite valori de pH în testul de baleiaj de frecvență la temperatura de 37°C și tensiune de forfecare de 1 Pa.

Teste de fluaj și recuperare elastică

În figura 7.9. sunt prezentate curbele de fluaj și recuperare elastică pentru proba CH/PVA/LDH cu pH = 5,5 la diferite tensiuni de forfecare și temperatura de 37°C. Pentru deformarea probei au fost aplicate diferite tensiuni de forfecare: 10 Pa, 30 Pa, 50 Pa, 75 Pa și 100 Pa timp de 30 de secunde după care forfecarea a fost oprită și s-a urmărit procentul de recuperare a probei. Se poate observa că proba CH/PVA/LDH cu pH = 5.5 prezintă recuperare elastică pentru toate tensiunile de forfecare aplicate.

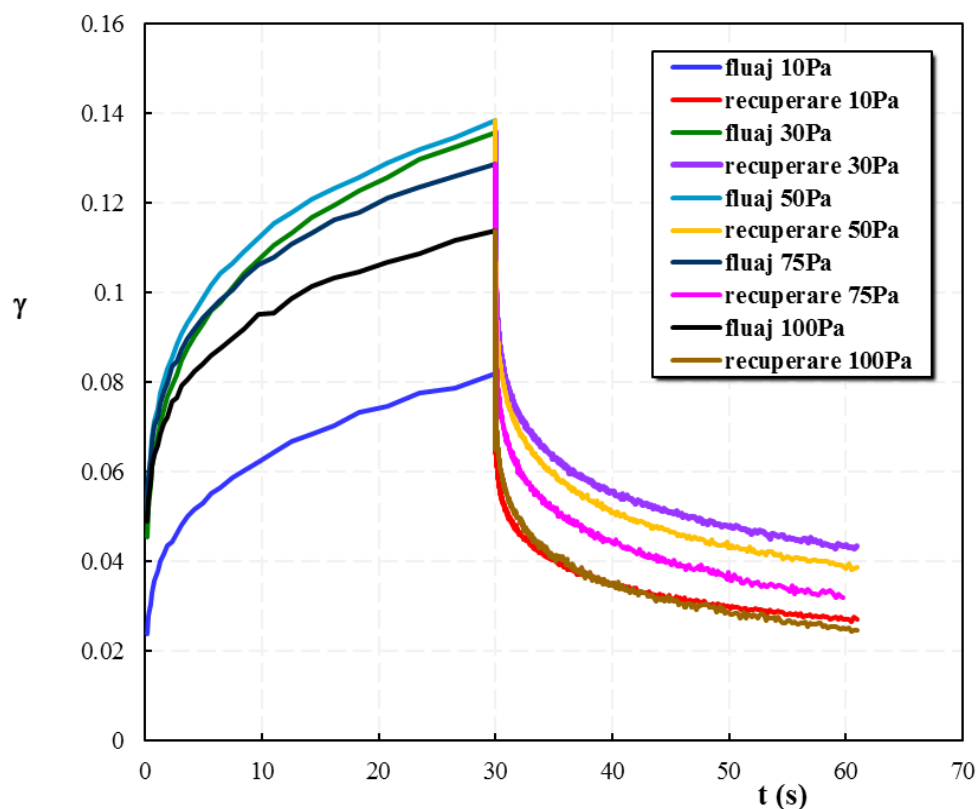


Figura 7.9. Reprezentarea curbei de fluaj și recuperare elastică pentru proba CH/PVA/LDH (gel fizic) cu pH = 5,5 la temperatura de 37°C și diferite tensiuni de forfecare.

7.1.2. Caracterizarea morfologică a sistemului hibrid chitosan/poli(alcool vinilic)/MgAlLDH

Organizarea morfologică a probei CH/PVA/MgAlLDH cu diferite valori de pH (3; 5,5, 7 și 8) a fost analizată prin intermediul microscopiei electronice de baleiaj. Rezultatele obținute în urma analizei SEM pentru proba CH/PVA/MgAlLDH cu diferite valori de pH relevă o morfologie foarte complexă a particulelor dispersate, care variază foarte mult ca formă și ca mărime.

În figura 7.10.-A este prezentată imaginea SEM obținută pentru proba CH/PVA/MgAlLDH cu pH = 3. Se poate observa că prezența formelor hexagonale tipice particulelor de LDH nu este foarte vizibilă, dimensiunile particulelor fiind foarte mici. Acest lucru reprezintă efectul valorii foarte acide a pH-ului la care a fost realizată proba.

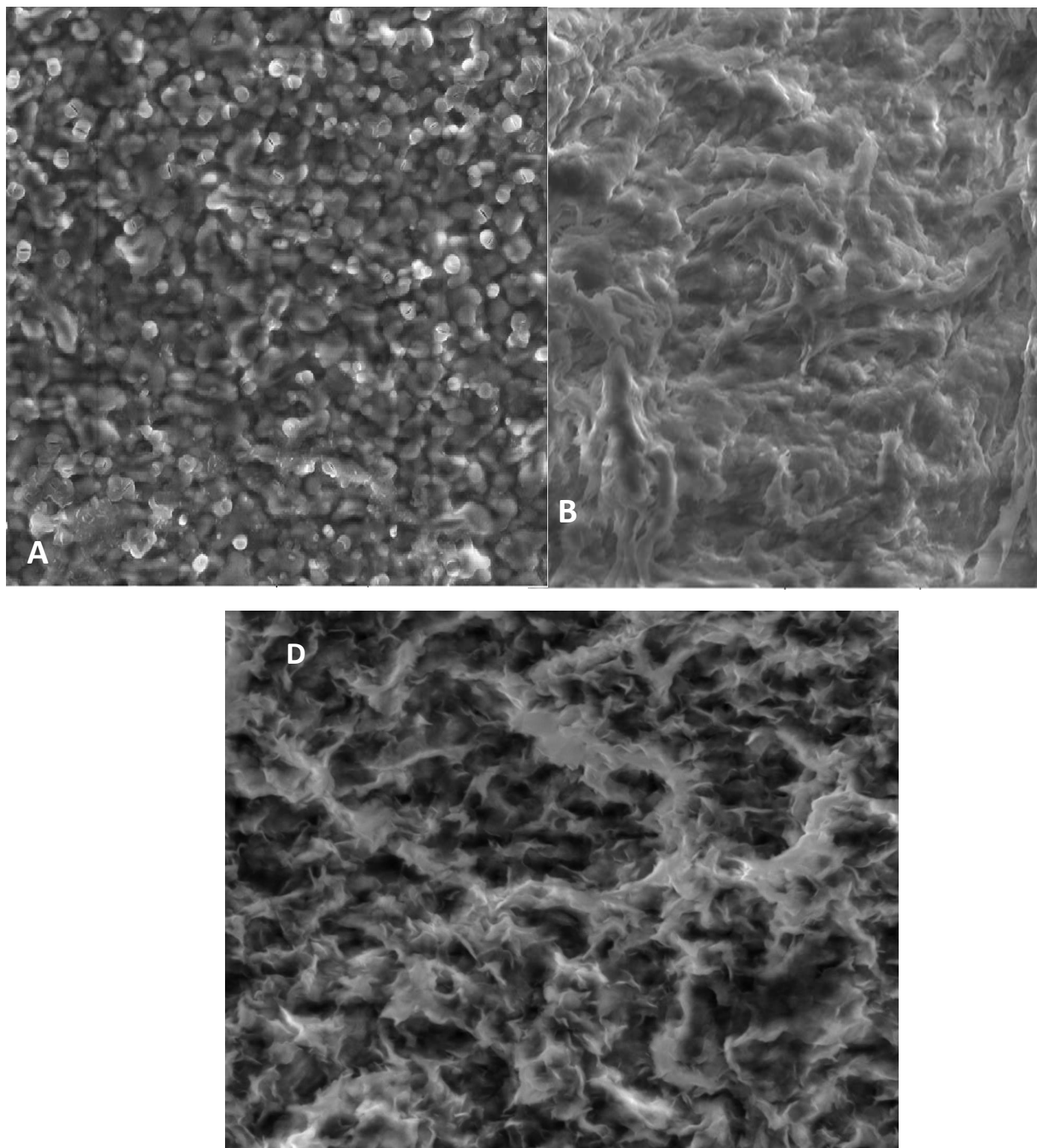


Figura 7.10 -A Imagine SEM pentru proba CH/PVA/LDH (gel fizic): A- pH = 3, B- pH = 5,5, D – pH = 8 (Bibire și colab., 2015).

Se poate observa că odată cu creșterea valorii pH-ului particulele de LDH devin mai vizibile, iar aderarea polimerilor în straturile argilei este mult mai vizibilă (figura 7.10.-B).

La valoarea pH-ului = 8 (figura 7.10.-D) se poate observa cel mai bine forma hexagonală a particulelor de LDH și, totodată, și modul de aderare al polimerilor la suprafața particulelor de LDH. Se poate observa cum polimerii aderă la particulele de LDH prin formarea unor formațiuni ascuțite, comportament care a fost observat și la analiza texturală a sistemelor de tip polimer/argilă.

7.2. Comportarea reologică a sistemului hibrid chitosan/poli(alcool vinilic) /hidroxizi dublu lamelari reticulat chimic

Rețelele reticulate chimic sunt numite și hidrogeluri permanente sau chimice (Chandra și colab., 2013). Reticularea chimică este o metodă des utilizată la fabricarea și modificarea materialelor polimere, influențând o serie de proprietăți ale polimerilor cum ar fi: rezistența la rupere, rezistența la impact, elasticitatea, solubilitatea și difuzia penetranților cu masă mică în polimer (Han și colab., 2003)

S-a urmărit evoluția probei în funcție de valoarea pH-ului. Au fost realizate soluții cu valori ale pH-ului de 3,2; 5,5 și 7, iar pentru formarea gelurilor chimice s-a adăugat glutaraldehidă 25% și gelurile obținute au fost analizate din punct de vedere reologic.

În realizarea acestei probe s-a păstrat raportul 5% polimer și 2,2% argilă ca în cazul probelor cu PVA/LDH, astfel avem 62,5% PVA și 37,5% Chitosan (valoarea acestui raport a fost determinată în urma testelor de viscozimetrie pentru soluția PVA-CH) și 2,2% MgAlLDH. S-a urmărit comportarea probei în funcție de valoarea pH-ului. Au fost realizate soluții cu pH de 3,2; 5,5 și 7, iar pentru formarea gelurilor chimice s-a adăugat glutaraldehidă ca reticulant (raportul GL/grupe –OH din PVA a fost 1/100 mol/mol). Gelurile obținute au fost analizate din punct de vedere reologic.

7.2.1. Cinetica umflării hidrogelurilor chimice CH/PVA/LDH

Au fost efectuate studii de umflare dinamică a hidrogelurilor uscate pe bază de CH/PVA/LDH reticulate chimic în soluții de acid acetic cu diferite valori de pH la temperatura de 37°C. Creșterea masei a fost analizată în funcție de timp până când nu s-a mai observat nicio

modificare în ceea ce privește greutatea probei. Gradul de umflare (S%) al hidrogelurilor poate fi descris ca fiind adsorbția apei și s-a calculat ca:

$$S(\%) = \frac{M_t - M_o}{M_o} \times 100 \quad (7.1)$$

unde M_t și M_o reprezintă greutatea hidrogelului umflat la timpul t și, respectiv proba uscată corespunzătoare la momentul zero.

Hidrogelurile au fost uscate după care comportamentul de umflare a fost studiat la trei valori diferite ale pH-ului: 3,2; 5,5 și 7. Curbele de umflare sunt prezentate în figura 7.12. în care se poate observa că umflarea crește odată cu timpul și s-a stabilizat în jurul a 200 s la pH = 3,2, 700 s la pH = 5,5 și după 400 s la pH = 7. Valoarea maximă a umflării obținută la echilibru ($S_{\max}$) depinde de structura rețelei care este controlată de valoarea pH-ului. Astfel, adsorbția apei este maximă la pH în jur de 5,5, atunci când se observă o structură mai extinsă care este mai rezistentă din punct de vedere mecanic și poate fi utilizată ca cea mai potrivită rețea pentru produse utilizate pe termen lung ca produse cosmetice și de îngrijire personală.

Următoarea ecuație este utilizată pentru a determina natura de difuzare a mediului apos în hidrogelurile hibride:

$$F(t) = \frac{W_t}{W_\infty} = k t^n \quad (7.2)$$

unde $F(t)$ este adsorbția de apă fracționată la timp t , W_t și W_∞ corespund cu cantitatea de apă adsorbită de hidrogel la timp t și la echilibru, respectiv, k care este o constantă caracteristică vitezei de difuzie corelată cu structura hidrogelului, iar n este un număr de transport care indică dacă difuzia și/sau relaxarea controlează umflarea.

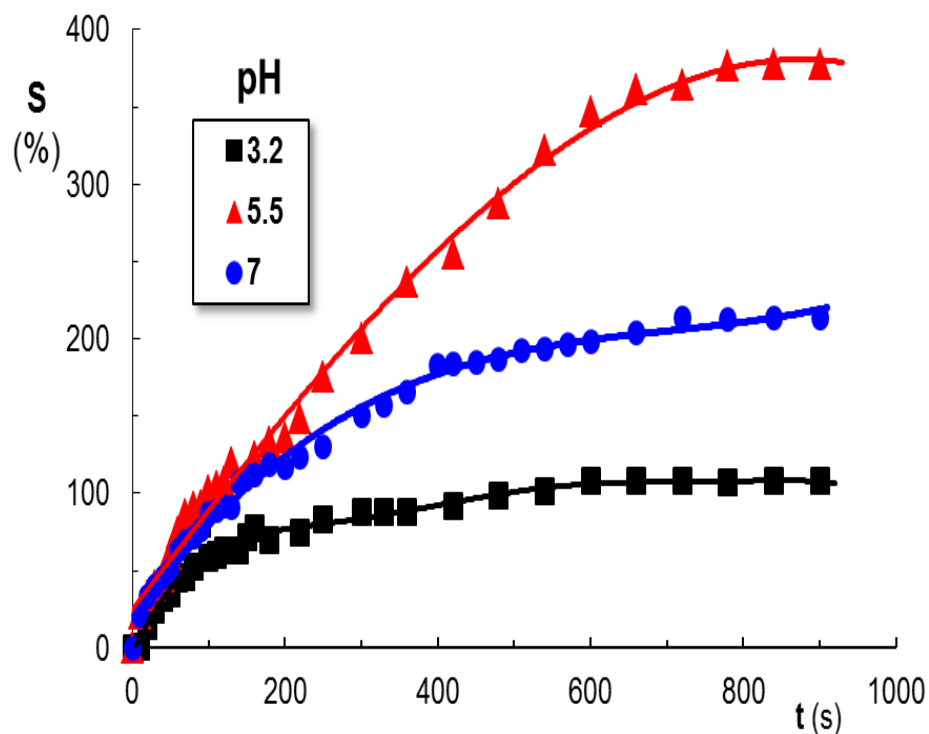


Figura 7.12. Reprezentarea cineticii umflării pentru hidrogelul hibrid CH/PVA/LDH la diferite valori ale pH-ului la temperatura de 37°C (Bercea, Bibire și colab., 2014).

7.2.2. Caracterizarea reologică a sistemelor hibride chitosan/poli(alcool vinilic) /LDHs

Comportarea gelului chimic chitosan/ poli(alcool vinilic)/argilă în teste de baleiaj de frecvență

Proba CH/PVA/LDH cu pH = 3,5 a fost supusă testului de baleiaj de frecvență la temperatura constantă de 37°C. Rezultatele obținute sunt prezentate mai jos (figura 7.16.).

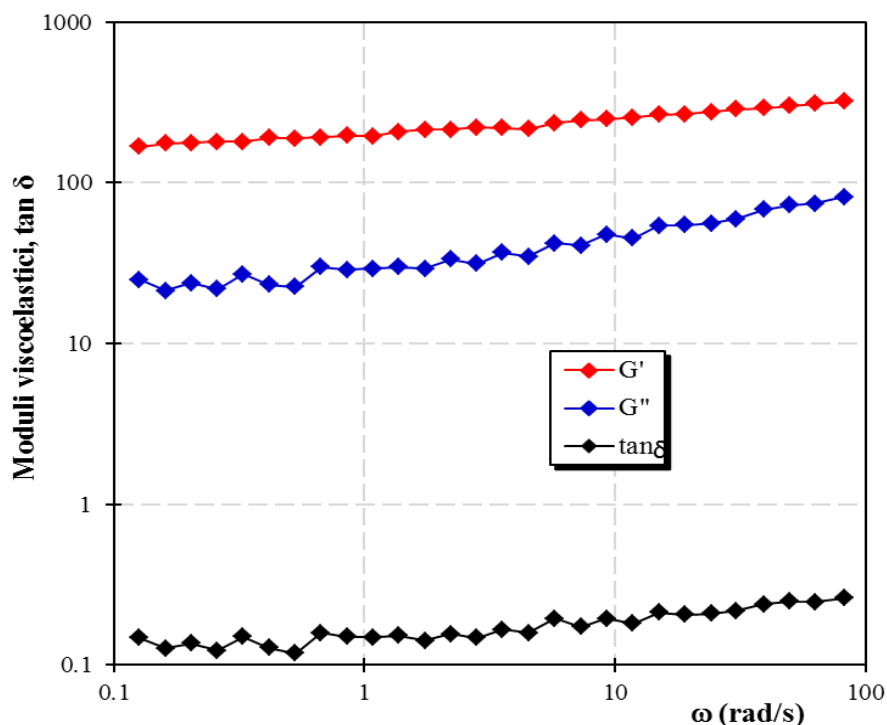


Figura 7.16. Comportarea parametrilor viscoelastici pentru gelul chimic CH/PVA/LDH cu pH = 3,5 în testul de baleiaj de frecvență la temperatura de 37°C și tensiune de forfecare de 1 Pa (Bibire și colab., 2015).

În figura 7.16. este prezentată comportarea modurilor viscoelastici pentru gelul chimic cu pH = 3.5 în funcție de frecvența de oscilație la temperatura de 37°C. Se poate observa că $G' > G''$ pe întreg domeniul de frecvență de oscilație la care a fost efectuat testul. Valoarea modurilor viscoelastici crește odată cu creșterea frecvenței de oscilație.

De asemenea, se poate observa că gelul chimic CH/PVA/LDH cu pH = 3,5 prezintă structură caracteristică de gel, valoarea tangentei δ fiind de aproximativ 0,1 Pa.

În cazul modulului elastic (G') valoarea la frecvența de oscilație de 0,127 rad/s este de 168,43 Pa și crește ajungând la valoarea de 319,23 Pa la frecvența de 81,9 rad/s. Valoarea modulului viscos (G'') la frecvența de oscilație de 0,127 rad/s este de 24,88 Pa și crește ajungând la 87,31 la frecvența de oscilație de 81,9 rad/s.

Comportarea gelului chimic chitosan/poli(alcool vinilic)/argilă în testul de fluaj și recuperare elastică

Testul de fluaj și recuperare elastică a fost efectuat pentru gelul chimic CH/PVA/LDH cu scopul de a urmări capacitatea de recuperare a probei în urma aplicării unei tensiuni de deformare.

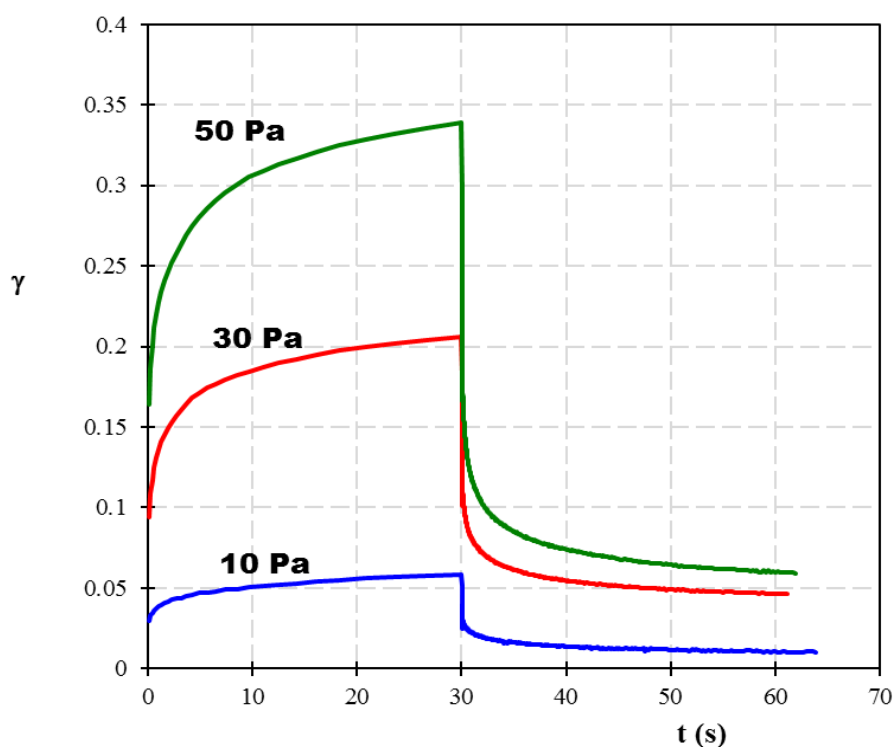


Figura 7.19. Reprezentarea curbei de fluaj și recuperare elastică pentru proba CH/PVA/LDH cu pH= 3,5 la temperatura de 37°C și diferite tensiuni de forfecare.

În figura 7.19. este prezentată curba de fluaj și recuperare elastică pentru proba CH/PVA/LDH cu pH = 3,5 la temperatura de 37°C și diferite tensiuni de forfecare. Pentru deformarea probei au fost aplicate mai multe tensiuni de forfecare: 10 Pa, 30 Pa și 50 Pa timp de 30 s după care tensiunea de forfecare a fost oprită și s-a urmărit capacitatea de recuperare elastic. Se poate observa că gelul chimic cu pH = 3,5 prezintă recuperare elastică indiferent de tensiunea de forfecare aplicată.

7.2.3 Influența pH-ului asupra sistemului hibrid chitosan/poli(alcool vinilic)/hidroxizi dublu lamelari

Domeniul de pH disponibil a fost limitat de două tendințe opuse ale componentelor hidrogelului: capacitatea chitosanului de a se dizolva numai în mediu acid, pe de o parte, și de eficiența argilei de a forma rețea la valori ale pH-ului mai mari, pe de altă parte. La pH foarte scăzut (< 3) sau bazic (> 7), amestecul nu este stabil, suspensia tinde să precipite.

Testele de baleiaj de frecvență au fost efectuate în condiții diferite de pH. Un comportament tipic de gel se observă pentru toate probele $G' > G''$ și $\tan \delta < 1$ în domeniul de frecvență investigat. Schimbările mici ale pH-ului influențează în mod semnificativ parametrii viscoelastici. Modulul de elasticitate (corelat cu puterea rețelei) crește mai mult de 4 ori atunci când pH-ul crește de la 3,2 la 5,5 (figura 7.22) și la pH neutru valorile scad de 1,9 ori față de valoarea sa maximă atinsă la pH=5,5. Insertul din figura 7.22. ilustrează comportamentul viscoelastic al hidrogelului la pH = 5,5.

Experimentele de forfecare continuă au demonstrat, de asemenea, un comportament puternic dependent de pH obținându-se următoarele praguri de tensiune: 68,5 Pa, 793 Pa și 551 Pa pentru următoarele valori de pH: 3,2; 5,5 și 7. Valorile pragului de tensiune mare la pH = 5,5 sugerează că structura de rețea formată în repaus este mai puternică în aceste condiții.

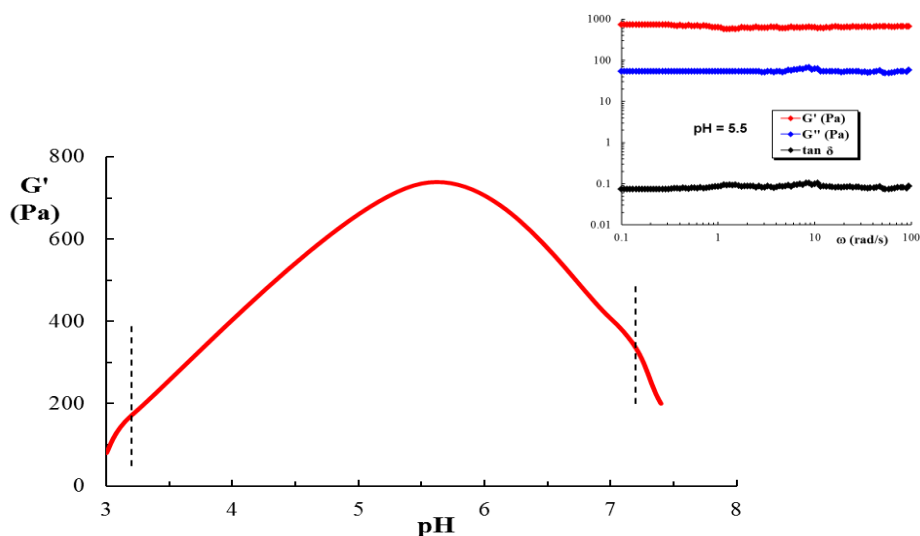


Figura 7.22. Evoluția modulului de elasticitate în funcție de pH pentru hidrogelul hibrid CH/PVA/LDH cu $w_{PVA} = 0.625$. Insertul ilustrează parametrii viscoelastici în funcție de frecvența de oscilație la pH = 5,5 (Bercea, Bibire și colab., 2014).

Într-un test de fluaj, atunci când o tensiune constantă este aplicată pentru o perioadă de timp, hidrogelul arată o creștere dependentă de timp. Materialul răspunde la stres cu o tensiune care crește până când, în cele din urmă se rupe. Datele viscoelastice de fluaj pot fi prezentate prin reprezentarea grafică a tensiunii în funcție de timp.

Figura 7.23. prezintă curbele care reprezintă răspunsul viscoelastic la două forfecări aplicate (30 Pa, respectiv 120 Pa) pentru hidrogelul cu $w_{PVA} = 0,625$, obținute la 37°C, în testele de fluaj urmate de recuperare.

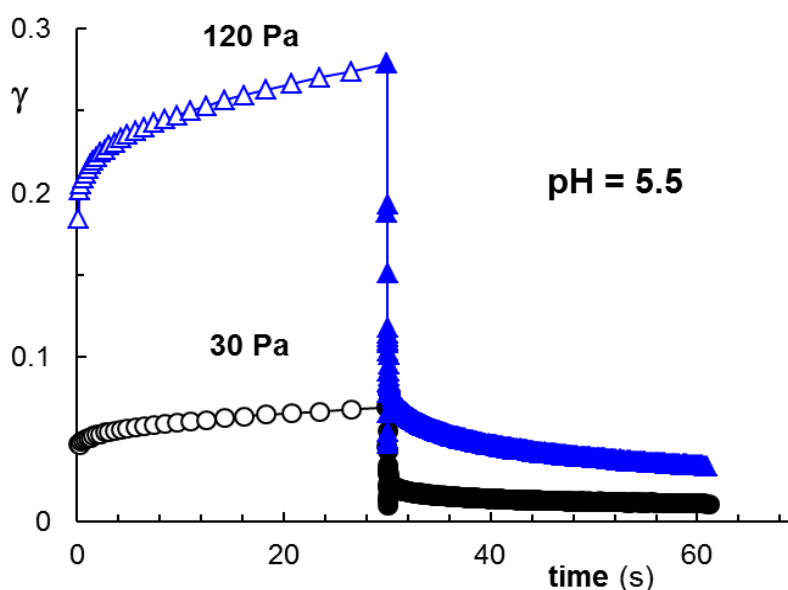


Figura 7.23. Ilustrarea curbelor de fluaj și recuperare obținute la pH = 5,5 pentru hidrogelul hibrid CH/PVA/LDH în urma aplicării tensiunilor de forfecare de 30 Pa și 120 Pa (Bercea, Bibire și colab., 2014).

Curbele de fluaj cuprind trei părți: instantanee, întârziate și deformarea viscoasă. Când stresul aplicat este îndepărtat, începe procesul de recuperare și în primul rând este recuperată tensiunea instantanee, apoi cea întârziată și în cele din urmă rămâne deformarea viscoasă. Elasticitatea ridicată a hidrogelurilor la pH = 5,5 se poate observa în figura 7.24, în care gradul deformării recuperate reprezintă aproximativ 90% din valoarea maximă atinsă la tensiunea de forfecare de 30 Pa, în timp ce la pH = 7, aceasta reprezintă 70-80% din această valoare.

Pentru valori scăzute ale tensiunii de forfecare, mai jos de 50 Pa, nu există o influență a pH-ului în gradul de recuperare. La valoare mică a pH-ului, pentru tensiunea de forfecare mai mare de 50 Pa gradul de recuperare scade dramatic la aproximativ 20%.

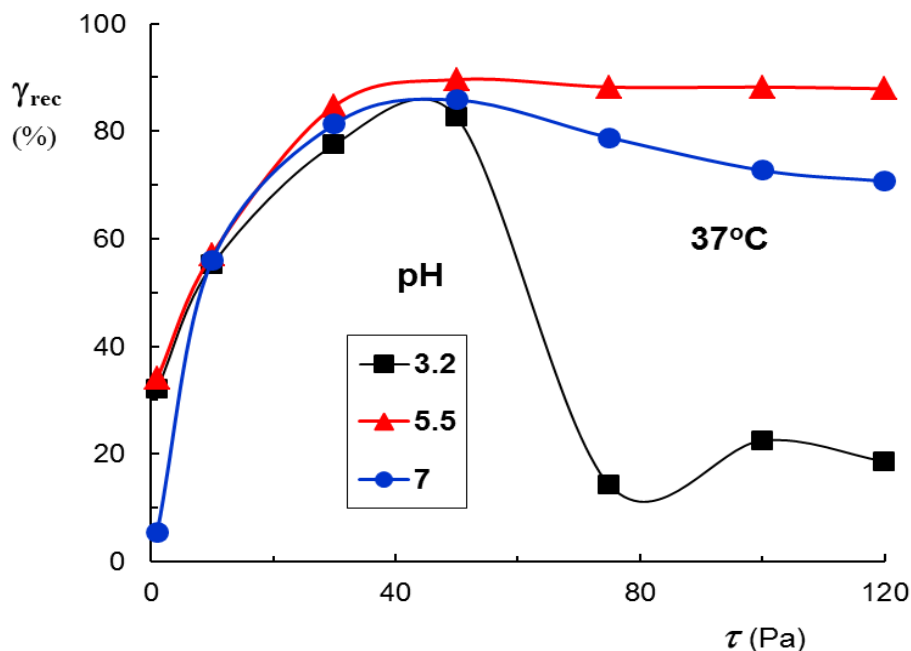


Figura 7.24. Influența pH-ului asupra dependenței dintre gradul de recuperare a deformării (γ_{rec}) și tensiunea de forfecare aplicată (τ) în timpul testului de fluaj (Bercea, Bibire și colab., 2014).

7.2.5. Caracterizarea structurală prin spectroscopie IR cu transformată Fourier pentru sistemul hibrid chitosan/poli(alcool vinilic)/hidroxizi dublu lamelari

Spectrele FTIR sunt un instrument util pentru a identifica prezența anumitor grupări funcționale dintr-o moleculă, pentru că fiecare legătură chimică specifică are, de multe ori, o bandă unică de adsorbție a energiei.

Sistemul hibrid pe bază de chitosan/poli(alcool vinilic)/MgAILDH a fost analizat din punct de vedere structural cu scopul de a identifica prezența grupărilor funcționale caracteristice fiecărui tip de material. Inițial, au fost efectuate spectrele FTIR ale materialelor pure, și anume: chitosan, poli(alcool vinilic) și hidroxizii dublu lamelari de tip MgAILDH. După care au fost efectuate spectrele FTIR ale materialului hibrid pe bază de CH/PVA/LDH la diferite valori ale

pH-ului cu scopul de a observa dacă apar modificări în structura finală comparativ cu structura inițială a materialelor utilizate.

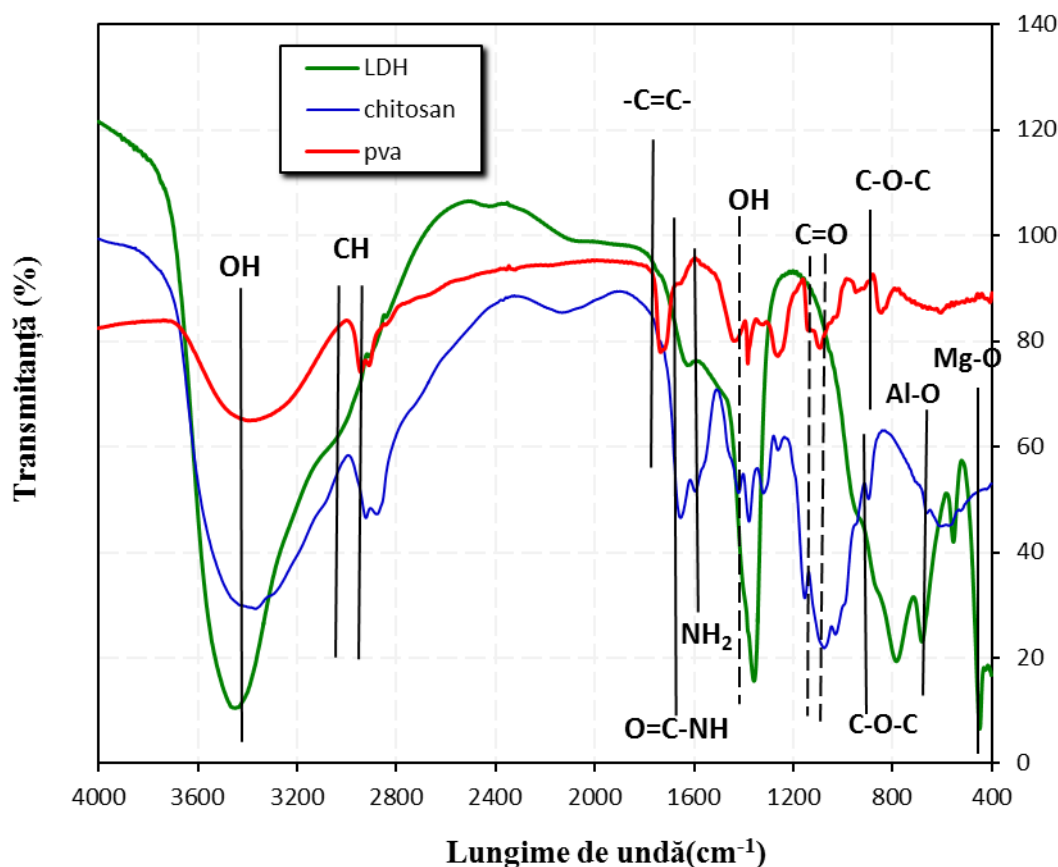


Figura 7.26. Spectrele FTIR pentru probele chitosan, poli(alcool vinilic) și MgAlLDH.

În figura 7.26 sunt prezentate spectrele FTIR obținute pentru probele de chitosan, poli(alcool vinilic) și MgAlLDH, inițiale.

Pentru spectrele de poli(alcool vinilic) (PVA), picul de adsorbție de la lungimea de undă de 3400 cm^{-1} este atribuit întinderii grupării hidroxil O-H, iar adsorbția corespunzătoare întinderii asimetrice și simetrice a -CH apare la 2900 cm^{-1} . În cazul spectrelor de chitosan (CH), benzile de adsorbție de la 3360 și 1560 cm^{-1} sunt caracteristice vibrației de întindere a legăturilor -OH și -NH₂ (Zhu și colab., 2010). La lungimea de undă de 1592 cm^{-1} apare vibrația caracteristică pentru chitosan a grupării NH₂. Pentru sistemul PVA-CH, se observă un nou vârf de adsorbție la 1637 cm^{-1} rezultat din întinderea -C=C- din anhidrida maleică. Se mai pot

observa două vârfuri suplimentare la 1223 și 1096 cm^{-1} care sunt considerate ca vibrații asimetrice de întindere a C-O-C.

În cazul probei MgAlLDH sunt observate vârfuri caracteristice anumitor grupări, cum ar fi gruparea O-H care apare la 3500 cm^{-1} . La 1632 cm^{-1} apare vibrația de deformare a moleculelor de apă, iar la 1384 cm^{-1} apare vibrația caracteristică grupării NO_3^- . Prezența grupărilor de oxid metalic sunt observate la 650 cm^{-1} pentru Al-O și 450 cm^{-1} pentru Mg-O.

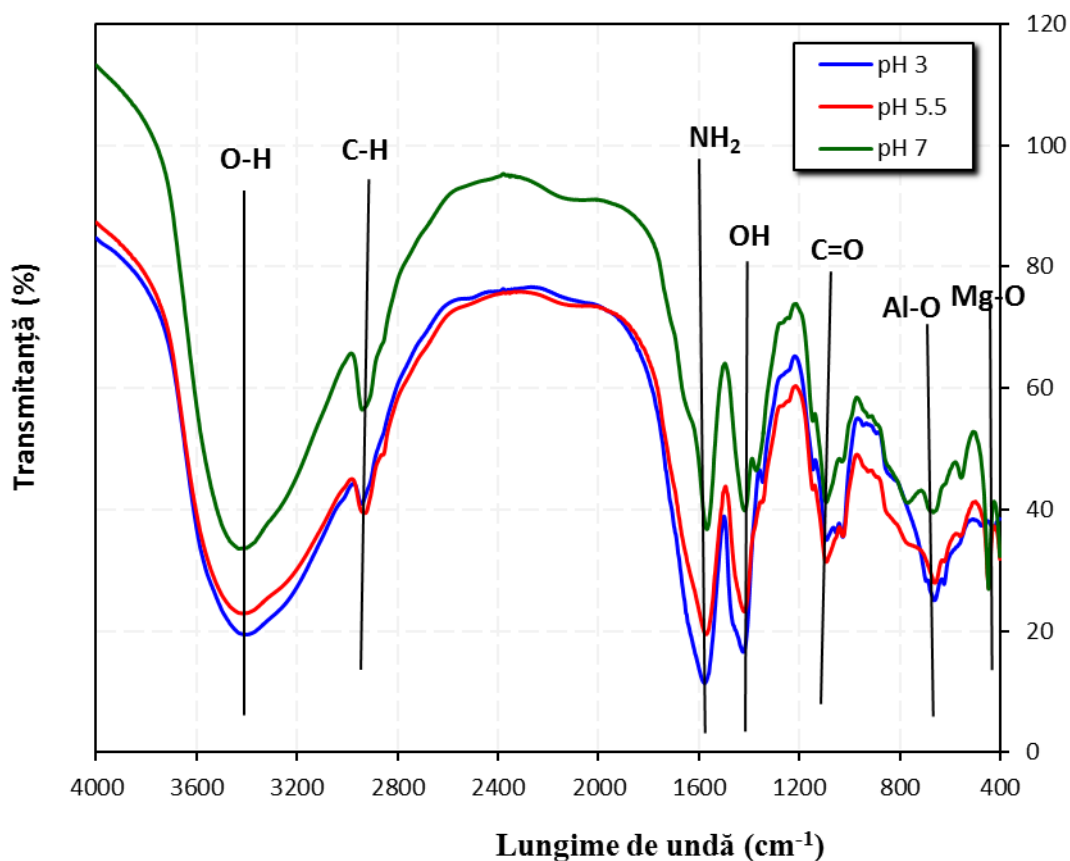


Figura 7.27. Spectrele FTIR a probei CH/PVA/LDH – gel chimic cu diferite valori de pH.

În figura 7.27. sunt prezentate spectrele FTIR obținute pentru proba CH/PVA/MgAlLDH cu diferite valori de pH (3, 5,5 și 7). Gelul chimic CH/PVA/LDH a fost reticulat chimic cu glutaraldehidă.

Chitosanul prezintă o proprietate interesantă atunci când este reticulat chimic cu glutaraldehidă, și anume, autofluorescența fără a fi nevoie de conjugare cu substanțe fluorescente externe (Wei și colab., 2007).

Pot fi observate benzi de absorbție la 3358 cm^{-1} atribuite vibrației de întindere a hidrogenului molecular din grupările de hidroxil, la 2915 cm^{-1} apare vibrația de întindere a grupării C-H, iar la 1245 cm^{-1} se observă o vibrație slabă în intensitate a reziduului de acetat. Se pot observa și benzile de vibrație caracteristice grupărilor metalice din componența argilei.

În urma analizei FTIR se poate observa că indiferent de valoarea pH-ului la care a fost realizată proba, benzile de vibrație caracteristice componentelor inițiale -chitosan, poli(alcoolul vinilic) și argila sunt prezente, chiar dacă valorile mai variază.

CAPITOLUL 8

Aplicații ale materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari și complecși metalici

8.1. Utilizarea materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari în îndepărtarea unor coloranți industriali din medii apoase

Acest studiu a avut drept scop determinarea influenței parametrilor de adsorbție asupra adsorbției coloranților textili industriali, Drimaren Red (DR) și Nylosan Navy (NN) produși de firma Clariant Elveția pe argile anionice de tip MgAlLDH și MgFeAlLDH.

În vederea realizării studiilor cinetice la echilibru ale adsorbției coloranților textili industriali prezentați pe materiale de tip MgAlLDH și MgFeAlLDH, s-au înregistrat spectrele unor soluții ale coloranților respectivi, în domeniul de concentrații [10-100 mg/L] urmate de curbele de etalonare ale coloranților de interes. Absorbanțele au avut valori maxime pentru următoarele lungimi de undă: DR- $\lambda_{\max} = 518 \text{ nm}$ și NN- $\lambda_{\max} = 566 \text{ nm}$, iar coeficienții de regresie ai curbelor de etalonare au prezentat valori $> 0,999$.

În cadrul testelor s-a urmărit influența diferiților parametrii (cantitatea de argilă, viteza de agitare, timpul de contact) asupra gradului de adsorbție a colorantului de către argile.

Efectul masei adsorbantului asupra adsorbției

Primul test realizat a fost de determinare a cantității optime de LDH la care gradul de adsorbție este mare. În acest sens au fost alese câte 5 eșantioane pentru argilele de tip MgAlLDH și MgFeAlLDH, iar coloranții folosiți pentru test au fost Drimaren Red și Nylosan Navy cu o concentrație inițială de 200 mg/L și volum de 20 ml. Probele au fost agitate timp de 2 ore la o viteză de agitare de 190 r/min. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 8.1. și figura 8.2.

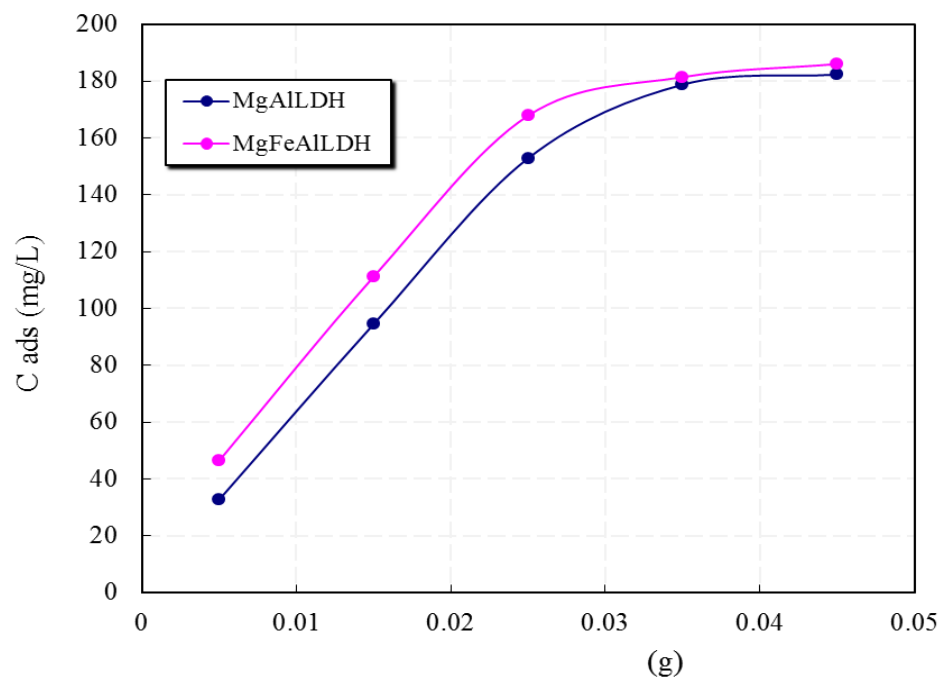


Figura 8.1. Efectul cantității de LDH asupra adsorbției colorantului Drimaren Red cu o concentrație inițială de 200 mg/L.

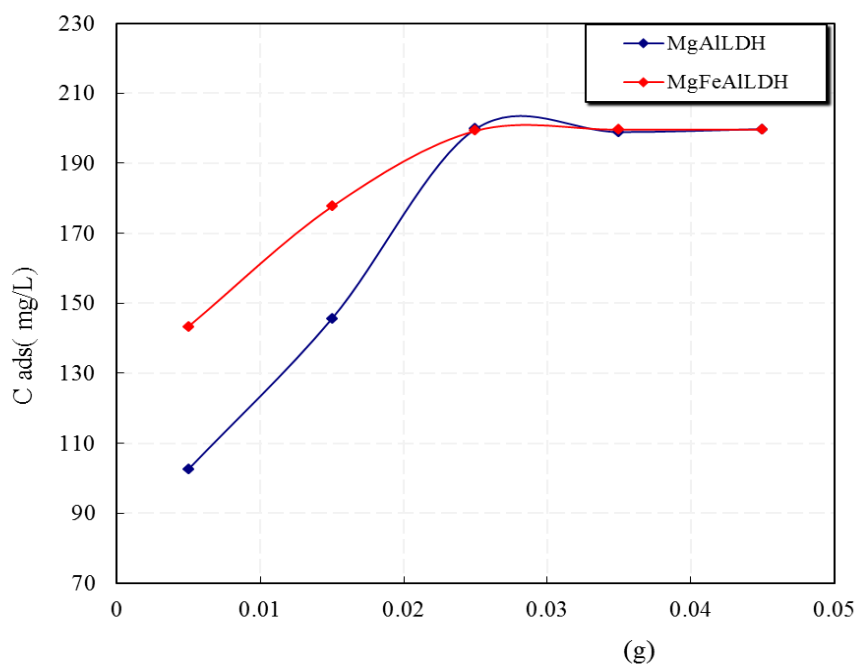


Figura 8.2. Efectul cantității de LDH asupra adsorbției colorantului Nylosan Navy cu o concentrație inițială de 200 mg/L.

În urma rezultatelor obținute cantitatea de LDH aleasă pentru realizarea următoarelor teste a fost de 0,035g, deoarece este cantitatea optimă la care gradul de adsorbție este mare.

Efectul timpului de contact asupra adsorbției

Unul dintre parametrii studiați a fost timpul de contact dintre adsorbant și adsorbit, urmărindu-se astfel influența acestui parametru asupra adsorbției.

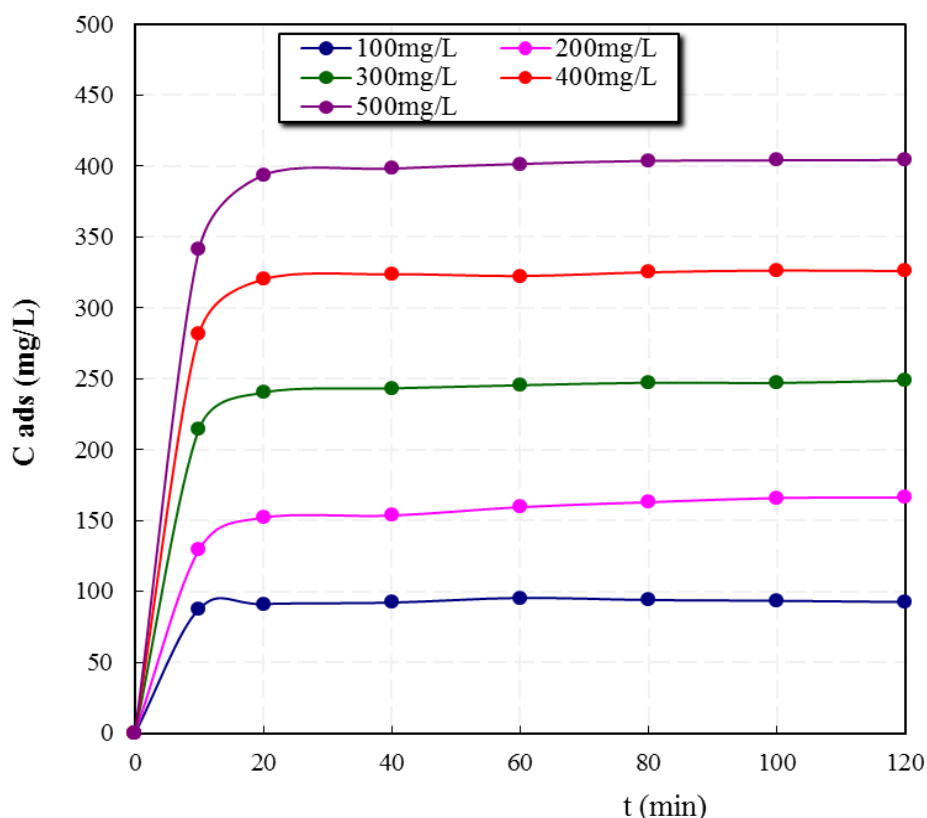


Figura 8.3. Efectul timpului de contact asupra adsorbției colorantului Drimaren Red la diferite concentrații inițiale de către MgAILDH.

Se poate observa din figurile 8.3. și 8.4. că gradul de adsorbție al colorantului Drimaren Red este mai mare în cazul argilei de tip MgFeAILDH decât în cazul argilei de tip MgAILDH la aceiași timpi de contact, acest lucru putându-se datora prezenței Fe^{2+} în componența argilei de tip MgFeAILDH. De asemenea, creșterea concentrației adsorbite a colorantului este direct proporțională cu creșterea concentrației inițiale a colorantului.

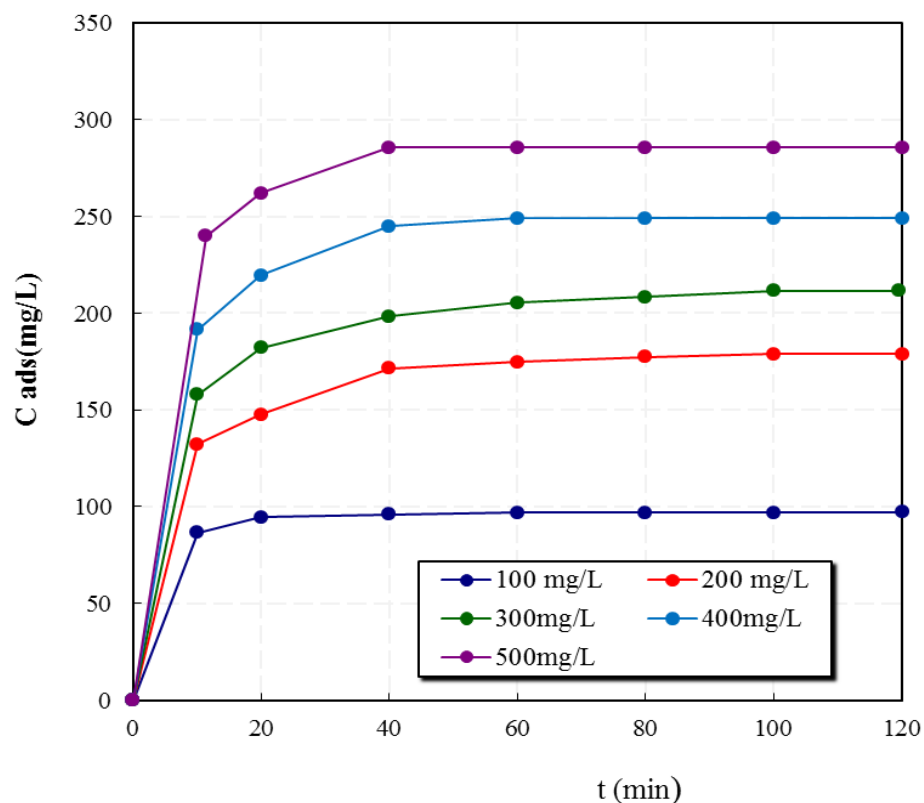


Figura 8.4. Efectul timpului de contact asupra adsorbției colorantului Drimaren Red la diferite concentrații inițiale de către MgFeAlLDH

8.2. Aplicații ale materialelor hibride pe bază de complecși de Cu^{II} / LDH ca sisteme catalitice

În acest subcapitol vom prezenta complecși de Cu^{2+} cu baze Schiff, imobilizați pe suportați de tip LDH și utilizați ca și noi catalizatori pentru oxidarea ciclohexenei. În cadrul acestui studiu s-au urmărit următoarele: (i) sinteza bazelor Schiff ca liganzi derivați de la salicilaldehidă și aminoacizii alanină sau fenilalanină și complecși ai acestora cu Cu^{II} ; (ii) imobilizarea complecșilor $Cu^{II}(\text{Sal-Ala})$ și $Cu^{II}(\text{Sal-Fen})$ pe suprafața suportului MgAlLDH (figura 8.20); și (iii) evaluarea potențialului compozitelor hibride $Cu^{II}(\text{Sal-Ala})/\text{MgAlLDH}$ și $Cu^{II}(\text{Sal-Fen})/\text{MgAlLDH}$ ca sisteme catalitice reciclabile pentru oxidarea ciclohexenei.

Tabel 8.4. Analiza EDX a complexilor Cu^{II} -baze Schiff imobilizați pe suportul LDH (Mureseanu, Bibire și colab., 2014).

Cu^{II} (Sal-Ala)/LDH	C	N	O	Mg	Al	Cu
Weight, %	10,64	0,34	59,28	17,07	9,11	3,56
Atomic, %	15,49	0,43	64,87	12,31	5,92	0,98
Cu^{II} (Sal-Fen)/LDH	C	N	O	Mg	Al	Cu
Weight, %	14,86	0,51	59,86	14,17	7,26	3,34
Atomic, %	20,90	0,61	63,21	9,84	4,55	0,89

Analiza cu raze X-a energiei dispersate (EDX) a complexilor imobilizați arată conținutul de metal, împreună cu cel al elementelor C, N, O, Mg și Al, sugerând prezența complexilor metalici pe suprafața suportului LDH (Tabelul 8.4.).

Difractogramele de raze X ale ambilor complexi de Cu^{II} imobilizați și ale matricei LDH (figura 8.19.) sunt destul de asemănătoare și prezintă câteva caracteristici comune, cum ar fi picuri înguste, simetrice și intense la valori scăzute ale 2θ și linii simetrice puțin mai slabe la valori ridicate ale 2θ . Pentru materialele de tip hidroxizi dublu lamelari principalele picuri (0,74, 0,37 și 0,26 nm) corespund difracției pe planurile (003), (006), și respectiv (009).

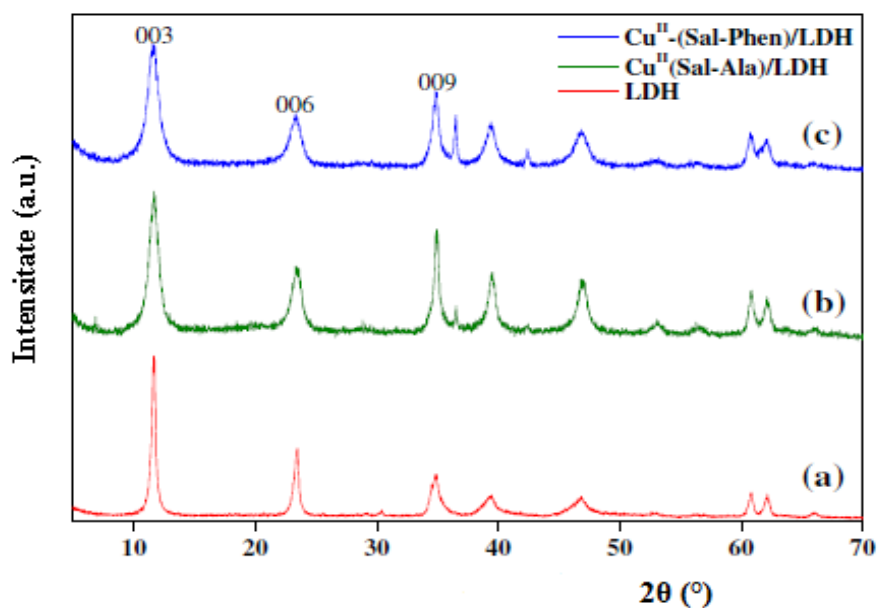


Figura 8.19. Spectrele XRD obținute pentru probele: (a) LDH, (b) Cu^{II} (Sal-Ala)/MgAlLDH și (c) Cu^{II} (Sal-Fen)/MgAlLDH (Mureseanu, Bibire și colab., 2014).

Prin urmare, structura de ansamblu a LDH este păstrată pentru complexul Cu^{II} (Sal-Ala/Fen) imobilizat și este clar că aceste compozite hibride nou formate sunt de tip Cu^{II} (Sal-Ala/Fen)/MgAlLDH. Acest lucru ar putea indica faptul că complexii pe bază de cupru (II) sunt imobilizați pe suprafața sau pe muchiile și/sau defectele suprafeței cristalului, așa cum s-a constatat pentru a sisteme de același tip (Parida și colab., 2012).

Complexii de tip Cu^{II} (Sal-Ala/Fen)/LDH au fost ulterior analizați din punct de vedere termic pentru a se determina pierderea de masă, iar curbele TG obținute sunt prezentate în figura 8.22.

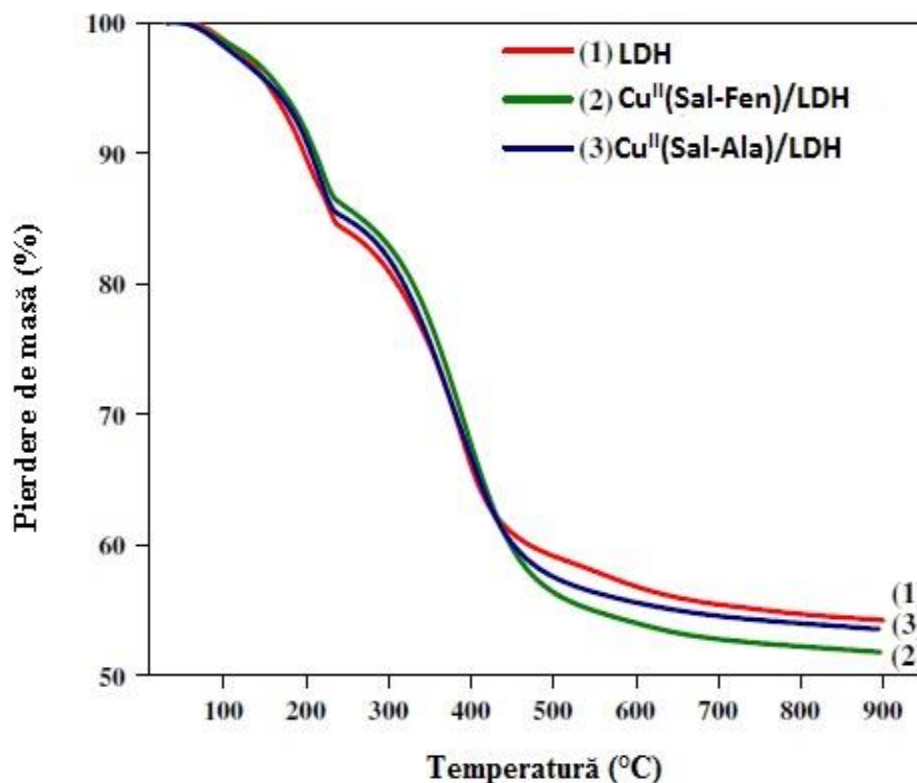


Figura 8.22. Stabilitatea termică a suportului de tip LDH și a complexelor hibride de tip Cu^{II} (Sal-Ala/Fen)/MgAlLDH (Mureseanu, Bibire și colab., 2014).

În evoluția termică a LDHs, primele două etape corespund cu îndepărtarea apei adsorbite fizic și a apei din interstraturi (30-100 °C, 2,37% pierdere de masă) și dehidroxilării straturilor de brucit (100-250 °C, pierdere de masă de 13,69%). A treia pierdere de masă (250-500 °C, pierdere de masă 24,99%) se datorează descompunerii anionilor nitrat iar ultima etapă (500-900 °C, pierdere de masă de 4,57%) corespunde descompunerii totale a LDH.

În ceea ce privește descompunerea termică a complexilor de $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{LDH}$, pierderea de masă bruscă observată în intervalul 250-600 °C (29,20%) pentru $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Sal-Ala})/\text{LDH}$ și 31,80% pentru $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Sal-Fen})/\text{LDH}$, se datorează dehidroxilării totale a straturilor gazdă, descompunerii oaspeților organici și a anionilor azotat și carbonat prezenți în straturile interlamelare ale LDH. Mai mult, pierderile de masă calculate din curbele TG sunt în conformitate cu concentrațiile mai mari de C și N determinate prin analiza elementală. Luând în considerare analizele EDX, XRD, FTIR, XPS și TG-DTA, rezultatele obținute prezintă formarea unui nou material stratificat prin adsorbția fizică a complexilor pe matricile anorganice LDHs, pe lângă alte interacțiuni mai slabe, cum ar fi legăturile de hidrogen, interacțiunile electrostatice sau interacțiunile de tip acceptor-donor dintre complexi și suprafața suportului (Wang și colab., 2013; Mureseanu, Bibire și colab., 2014).

Determinarea activității catalitice a complexilor pe bază de Cu^{II}

Activitatea catalitică a complexilor de Cu^{II} cu baze Schiff imobilizați pe suporti de tip LDH a fost testată în reacția de oxidare a ciclohexenei (CH) la 60°C cu H_2O_2 ca sursă de oxigen utilizând acetonitrilul ca solvent (Tabelul 8.5.). Rezultatele prezentate în tabelul 8.5. arată că performanța catalitică a complexilor imobilizați este mai bună decât cea a complexilor liberi. Cea mai bună activitate catalitică a prezentat-o materialul hibrid $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Sal-Ala})/\text{MgAlLDH}$ cu o conversie a CH de 81% selectivitate epoxidică de 78% și păstrarea activității catalitice după cinci cicluri de utilizare.

Valorile mai mari ale oxidării CH observate pentru catalizatorii heterogeni ar putea fi explicate prin faptul că centrele active sunt bine izolate și separate unele de altele, fapt ce facilitează reacția de epoxidare. Performanța catalitică îmbunătățită a complexilor imobilizați este legată de matricea LDH utilizată drept suport, prin modificarea mediului din jurul centrilor activi și a concentrațiilor locale ale reactantului și produșilor de reacție din jurul centrilor activi.

Suportul de tip LDH permite un control mai bun al interacțiunii ionilor metalici cu substratul și facilitează formarea produșilor de reacție printr-o cale mai ușoară a energiei suprafeșelor în comparație cu complexii liberi. Datorită naturii suprafeței, suportii de tip LDH au o contribuție importantă pentru stabilirea selectivității catalizatorului, având în vedere faptul că bazicitatea catalizatorului este esențială pentru conversia selectivă a CH în epoxidul corespunzător.

Tabelul 8.5. Performanțele catalitice ale complexelor de cupru (Mureseanu, Bibire și colab., 2014).

Probă	Conversia CH (%)	TOF (h ⁻¹)	Selectivitate (%)		
			I	II	III
Cu ^{II} (Sal-Ala)	18	18	68	22	10
Cu ^{II} (Sal-Fen)	22	33	70	21	9
Cu ^{II} (Sal-Ala)/LDH	81	121	78	13	9
Cu ^{II} (Sal-Fen)/LDH	57	86	83	12	5

Condiții de reacție: catalizator (50 mg), substrat (2.26 mmoli), ACN (10 mL), H₂O₂ (4.75 mmoli), 5h, 60°C, Produse formate: ciclohexen oxid (I), 2-ciclohexen-1-ol (II) și 2-ciclohexen-1-onă (III); TOF= eficiența catalitică (frecvența de turnover)

În cazul nostru a fost observat un efect sinergetic datorat atât caracterului bazic al suportului și prezenței centrilor catalitici activi reprezentați de ioni de cupru. Având în vedere că pentru complexii imobilizați polaritatea suprafeței este similară, diferențele semnificative în performanțele lor catalitice ar putea fi atribuite structurii diferite a ligandului și încărcării diferite cu metal.

Utilizarea agentului oxidant H₂O₂ s-a dovedit a avea o eficiență de 61% pentru Cu^{II}(Sal-Ala)/LDH și de 54% pentru Cu^{II}(Sal-Fen)/LDH. În aceste condiții, ciclohexena s-a oxidat la un amestec de 1,2-epoxiciclohexan (I), 2-ciclohexen-1-ol (II) și 2-ciclohexen-1-onă (III) ca produse majoritare (figura 8.23). 1,2-ciclohexandiolul nu a fost detectat prin GC-MS (cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă) printre produsele de reacție, ceea ce sugerează că atât alcoolul cât și cetona nu s-au format prin reacția de deschidere a ciclului epoxidului.

Epoxidarea catalitică a ciclohexenei în prezența complexelor de cupru cu baze Schiff derivate de la aminoacizi ar putea să urmeze un mecanism de oxidare alilică, similar cu cel propus de Bhattacharjee și Anderson (2006). În acest caz eficiența H₂O₂ și conversia ciclohexenei au crescut, în timp ce conținutul de epoxid a scăzut, odată cu creșterea în amestecul de produse de reacție a 2-ciclohexen-1-olului și a 2-ciclohexen-1-onei.

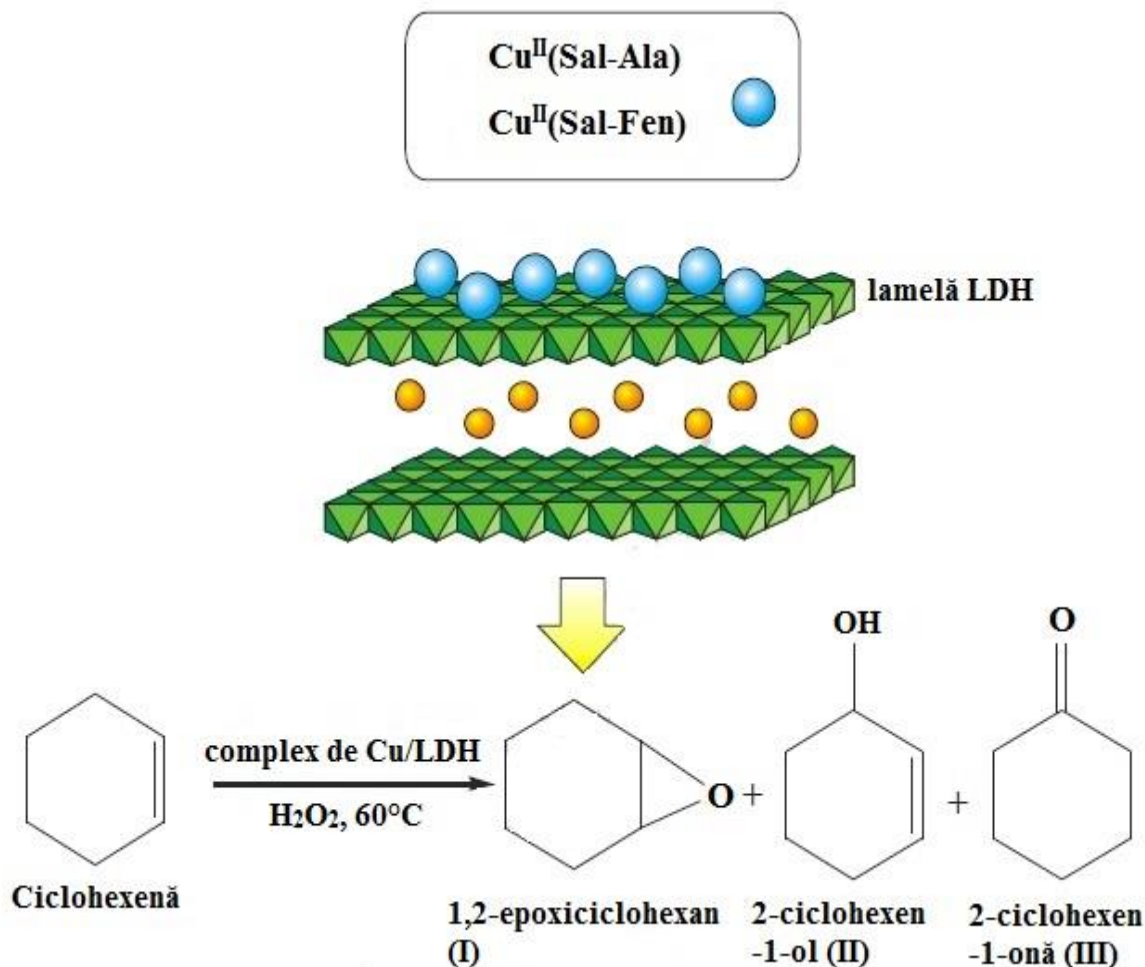


Figura 8.23. Reprezentarea schematică a oxidării ciclohexasenei în prezența complexelor de tip $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Sal-Ala/Fen})/\text{LDH}$ și obținerea produșilor majoritari (Mureseanu, Bibire și colab., 2014).

Rezultatele obținute constituie o etapă importantă în sinteza de noi catalizatori heterogeni prin imobilizarea de complecși metalici în matrici de tip LDH, care să prezinte o eficiență sporită în reacții de oxidare a hidrocarburilor sau care să poată fi utilizați ca și enzime artificiale în reacțiile de dismutație a radicalilor superoxid.

CONCLUZII GENERALE

Prima parte a tezei de doctorat a fost constituită dintr-un studiu al stadiului actual al cercetărilor în domeniul sintezei, caracterizării și aplicațiilor materialelor hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari. S-au identificat aplicațiile de interes ale materialelor hibride, dar și domeniile de utilizare pentru fiecare dintre materialele obținute. Au fost propuse obiectivele generale ale tezei, obiective care au fost atinse în cea de-a doua parte.

Contribuțiile proprii discutate în partea a doua a tezei de doctorat au condus la formularea următoarelor concluzii generale:

✓ Au fost sintetizate prin metoda coprecipitării directe materiale de tip MgAILDH, ZnAILDH și MgFeAILDH care au fost utilizate în prepararea unor materiale hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari și polimeri.

✓ Prin metoda reconstrucției au fost preparate materiale hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari și polimeri (chitosan și poli(alcool vinilic) de tipul: PVA/MgAILDH, PVA/ZnAILDH, PVA/MgFeAILDH, CH/PVA/MgAILDH –gel fizic și CH/PVA/MgAILDH –gel reticulat chimic.

✓ Materialele hibride pe bază de hidroxizi dublu lamelari (MgAILDH, ZnAILDH, MgFeAILDH) și polimeri (PVA) au fost caracterizate din punct de vedere morfologic prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și reologic prin teste de baleiaj de frecvență, determinarea pragului de tensiune, determinarea viscozității, baleiaj de temperatură, determinarea curbilor de fluaj și recuperare elastică.

✓ Materialele de tip MgAILDH și MgFeAILDH au fost utilizate în studiul adsorției coloranților industriali Drimaren Red și Nylosan Navy.

✓ Au fost preparați complecși metalici pe bază de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Sal-Ala})$ și $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Sal-Fen})$ depuși pe matrici MgAILDH cu aplicații în cataliză.

✓ Gelurile fizice și chimice de tip Chitosan/Poli(alcool vinilic)/MgAILDH au fost caracterizate din punct de vedere morfologic și textural prin teste de microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie IR cu transformată Fourier (FTIR) și reologic prin teste de baleiaj

de frecvență, determinarea pragului de tensiune, determinarea viscozității, baleiaj de temperatură, determinarea cubelor de fluaj și recuperare elastică.

✓ Amestecurile de polimeri și compozitele lor hibride cu matrici de argilă anorganice reprezintă un mod economic de a obține materiale cu proprietăți necesare în diferite aplicații. În unele cazuri, apar efecte sinergice și amestecurile de polimeri prezintă proprietăți îmbunătățite în comparație cu componentele pure.

✓ Amestecurile de chitosan/poli(alcool vinilic) în soluție de acid acetic de diferite concentrații (0,2% și 2%) au fost investigate viscozimetrie la temperatura de 37°C cu scopul de a stabili condițiile optime la care apar interacțiunile polimer-polimer (concentrația de acid acetic, raportul dintre polimeri).

✓ Pentru evaluarea parametrilor viscozimetrici a polimerilor în soluție a fost utilizată o nouă metodă de analiză propusă de Wolf și valorile estimate au fost apoi comparate cu rezultatele obținute prin metoda Huggins.

✓ Interacțiunile dintre cei doi polimeri în soluții de acid acetic au fost analizate luând în considerare trei criterii de miscibilitate: Δb , α și $\Delta[\eta]_m$. Conform acestor parametri de miscibilitate, cei doi polimeri sunt miscibili în soluții de 2% acid acetic, iar în soluții de 0,2% acid acetic polimerii au prezentat cel mai mare grad de miscibilitate pentru soluții cu 90% conținut de poli(alcool vinilic) în amestec.

✓ Hibrizii pe bază de argile anionice și polimeri reprezintă un mod foarte promițător de a proiecta noi materiale care combină într-un mod avantajos proprietățile polimerilor cu cele ale componentelor anorganice

✓ Hidroxizii dublu lamelari de tip MgAlLDH și MgFeAILD au fost utilizați pentru îndepărtarea coloranților Drimaren Red (DR) și Nylosan Navy (NN) din medii apoase.

✓ În testele de adsorbție efectuate s-a urmărit influența anumitor parametri, cum ar fi: concentrația adsorbantului, concentrația adsorbitului, timpul de contact dintre adsorbant și adsorbit și viteza de agitare asupra gradului de adsorbție a coloranților din soluții apoase.

-
- ✓ Au fost preparați catalizatori pe bază de Cu^{II} (Sal-Ala/Fen)/MgAlLDH și testați în procesul de epoxidare al ciclohexenei cu H_2O_2
 - ✓ Imobilizarea complexilor metalici pe bază de Cu^{II} pe matrici de LDH a contribuit la îmbunătățirea performanțelor catalitice ale materialelor hibride analizate. Mai mult decât atât, catalizatorii de tip complecși pe bază de Cu^{II} /MgAlLDHs sunt ușor de reciclat și pot fi reutilizați de cel puțin cinci ori.
 - ✓ Complecșii pe bază de Cu^{II} /MgAlLDH sunt catalizatori ușor de reciclat. Rezultatele obținute pot deschide calea pentru dezvoltarea de catalizatori heterogeni, foarte eficienți pentru o bună epoxidare a ciclohexenei;
 - ✓ Au fost preparate și testate materiale hibride pe bază de complecși de Cu^{II} (Sal-Ala/Phen) depuși pe matrici MgAlLDH în reacția de dismutație a radicalilor superoxid (SOD). Imobilizarea complexilor de Cu^{II} pe suport LDH are un efect benefic pentru creșterea activității SOD obținându-se astfel enzime artificiale imobilizate.
 - ✓ Aceste materiale hibride care pot neutraliza efectele radicalilor anionici superoxid prezintă și alte avantaje față de alți complecși biomimetici cu masă moleculară mică, cum ar fi faptul că pot fi ușor integrate în unități catalitice biomimetice cu structuri mai complexe, care să permită regenerarea și utilizarea repetată.
 - ✓ Potențialele aplicații ale acestor noi materiale hibride pentru protecția, transportul și eliberarea controlată a complexilor de Cu^{II} cu baze Schiff derivate din aminoacizi sunt luate în considerare pentru studii viitoare.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Bercea M., Nita L.E., Eckelt J., Wolf B.A., (2012) Polyelectrolyte complexes: phase diagram and intrinsic viscosities of the system water/poly(2-vinylpyridinium-Br)/poly(styrene sulfonate-Na), *Macromolecular Chemistry and Physics*, **213** (23), pp. 2504-2513.
- Bercea M. (2009), Reologia polimerilor; vol.I (Ecuatiile mediului continuu deformabil) și vol. II (Comportarea viscoelastică a polimerilor), editura Tehnopress.
- Bercea M., **Bibire E.-L.**, Morariu S., Carja G. (2014). Chitosan/Poly(vinyl alcohol)/LDH Hybrid Composites with pH-Sensitive Properties, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, In Press.
- Bîrsanu M., Pușcașu M., Gherasim C., Carja G. (2013). Removal of two industrial dyes from aqueous solutions using hydrotalcite-like anionic clays and their derived mixed oxides as highly efficient photocatalysts, *Environmental Engineering and Management Journal*, **12**, no. 5, pp. 923-928.
- Carja G., Chitanu G.C., Kameshima Y., Chiriac H., Okada K., (2008), LDH-maleic anhydride copolymers as new hybrid materials and their textural organisation, *Appl. Clay Sci.*, **4**, pp. 107-112.
- Carja G., Husanu E., Gherasim C., Iovu H., (2011), Layered double hydroxides reconstructed in NiSO₄ aqueous solutions as highly efficient photocatalysts for degrading two industrial dye, *Applied Catalysis B: Environmental*, **107**, pp. 253-259.
- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., (1991), Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today.*, **11**, pp. 173-301.
- Ciolan F., Patron L., Mureseanu M., Rotaru P., Georgescu I. (2012) Synthesis and Characterization of Cu(II), Ni(II) and Co(II) Binuclear Complexes with a new Schiff base (1,3-bis[*ortho*-(2-carboxy-phenyliminomethyl)-phenoxy]propane), *Rev. Chem.*, **63**(1), pp. 34-39.

- Morariu S., Brunchi C.-E., Bercea M. (2012), The behaviour of chitosan in solvents with different ionic strength, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, **51(39)**, pp. 12959-12966.
- Mureşeanu M., Băbeanu C., **Bibire E.L.**, Cârjă G. (2014), Novel artificial superoxide dismutase (SOD) based on Cu^{II} (Sal-Ala)/MgAlLDH and Cu^{II} (Sal-Phen)/MgAlLDH hybrids, *Int. J. Curss. Res. Chem. Pharma. Sci.*, **1(7)**, pp. 155-163.
- Mureşeanu M., Georgescu I., **Bibire E.L.**, Cârjă G. (2014), Cu^{II} (Sal-Ala)/MgAlLDH and Cu^{II} (Sal-Phen)/MgAlLDH as novel catalytic systems for cyclohexene oxidation by H_2O_2 , *Catalysis Communications*, **54**, pp. 39-44.
- Nazar Mohammad Ranjha, Samiullah Khan, (2013), Chitosan/Poly (vinyl alcohol) based hydrogels for biomedical applications: A review, *Journal of Pharmacy and Alternative Medicine*, **2** (1), pp. 30-41.
- Parparita E., Cheaburu C.N., Vasile C. (2012), Morphological, thermal and rheological characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blends, *Cellulose Chem. Technol.*, **46** (9-10), pp. 571-581.
- Ramaraj B., Sanjay K. Nayak, Kuk Ro Yoon, (2009), Poly(vinyl alcohol) and Layered Double Hydroxide Composites: Thermal and Mechanical Properties; *Wiley InterScience*, (www.interscience.wiley.com).
- Zaharia C., Suteu D., Muresan A., Muresan R., Popescu A. (2009), Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide. *Environmental Engineering and Management Journal*, **8** (6), pp. 1359-1369.
- Zaharia C., and Suteu D. (2012), Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. *InTech Open access*, Croatia, pp. 55-86.
- Wenjia C., Yan Z., Renlie B., Bin Y., Heyong H. (2013), Catalytic epoxidation of cyclohexene over mesoporous-silica immobilized Keggin-type tungstophosphoric acid, *Chinese Journal of Catalysis*, **34**, pp. 193-199.

Articole publicate în reviste cotate ISI, cu factor de impact

1. M. Bercea, **L. E. Bibire**, S. Morariu, G. Carja (2014), Chitosan/Poly(vinyl alcohol)/LDH Biocomposites with pH-Sensitive Properties, *Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, DOI:10.1080/00914037.2014.996712 (I.F.= 2.78)
2. M. Mureșeanu, I. Georgescu, **L. E. Bibire**, G. Carja (2014), Cu^{II}(Sal-Ala)/MgAlLDH and Cu^{II}(Sal-Phen)/MgAlLDH as novel catalytic systems for cyclohexene oxidation by H₂O₂, *Catalysis Communications*, 54, pp. 39-44, (I.F.= 3.320)
3. M. Mureșeanu, C. Băbeanu, **L. E. Bibire**, G. Carja (2014), Novel artificial superoxide dismutase (sod) based on Cu^{II} (Sal-Ala)/MgAlLDH and Cu^{II} (Sal-Phen)/MgAlLDH hybrids, *International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, 1(7), pp. 155-163 (I.F.= 0.715)
4. Morariu S., Bercea M., **Bibire L.**, Brunchi C.E, Carja G., Chitosan/poly(vinyl alcohol) mixtures for designing physical hydrogels, trimis spre publicare la *Polymer Bulletin* (IF = 1.491) - in curs de evaluare.
5. **Bibire L.E.**, Bercea M., Morariu S., Carja G., LDHs/polymer as hybrid nanoarchitectonics: fabrication and studies on their rheological properties- manuscris în curs de pregătire pentru a fi trimis la publicat.

Articole publicate în reviste cotate BDI

1. S. Bouariu, **L. E. Bibire**, G. Carja (2013), Nickel Substituted Hydrotalcite Like Clays: Studies On Their Structural Evolution To Mixed Oxides, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Section Chemistry and Chemical Engineering*, 59 (4), pp.73-81, ISSN 0254-710.

Alte publicații

1. **L. E. Bibire**, G. Carja, M. Bercea (2013), Composites based on polymers – layered double hydroxides anionic clays, in **Polymer Materials with Smart Properties by Maria Mercea**, *Nova Science Publishers*, pp. 117-136, ISBN: 978-1-62808-876-2 (capitol carte)

-
2. **L. E. Bibire**, G. Carja (2014), Hybrid materials based on layered double hydroxides for the removal of some specific pollutants in **Current topics, concepts and research priorities in environmental chemistry by Carmen Zaharia**, Editura Universității "Al. I. Cuza" Iași, vol. III, pp. 47-63, ISBN: 978-607-714-062-0 (capitol carte)

Comunicări și postere prezentate la manifestări științifice naționale și internaționale

1. **L. E. Bibire** - Studies on preparation methods of layered double hydroxides (LDHs), Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a VIII-a 16 - 18 noiembrie, 2011 (prezentare orală)
2. **L. E. Bibire**, M. Bercea, C. Gherasim, G. Carja - Nanostructured Assemblies Of Layered Double Hydroxides With Specific Textural Properties, *Joint Conference COST MPO904 Action "Single and multiphase ferroics and multiferroics with restricted geometries" & IEEE-ROMSC*, 26th September 2012 (poster)
3. **L. E. Bibire**, C. Gherasim, D. Mardare, G. Cârjă - Nanostructured assemblies of layered double hydroxides with specific textural properties, *Centenary of education in chemical engineering, Iași, România, 2012 (poster)*
4. E. Husanu, **L. Bibire**, C. Gherasim, M. Puscasu, G. Cârjă - Mesoporous mixed oxides derived from anionic clays with high adsorption capacity for phosphate removal from wastewaters, *Monitoring of Water Pollution and Wastewater Treatment*, Sinaia, 2012 (poster)
5. E. Husanu, M. Puscasu, **L. Bibire**, M. Birsanu, G. Cârjă - Uptake of As (V) From Aqueous Solution by mixed oxides derived from copper substituted layered double hydroxides, *Monitoring of Water Pollution and Wastewater Treatment*, Sinaia, 2012 (poster)
6. M. Bercea, S. Morariu, R.N. Darie, **L. Bibire** - Rheology of poli(vinyl alcohol) in water: from very dilute solutions to gel, *ICR 2012 – XVIth International Congress on Rheology*, Lisabona, Portugalia, 2012 (poster)

-
7. **L.E. Bibire**, G. Carja, M. Bercea - Viscoelastic behavior of new clay – polymer hybrid materials based on layered double hydroxides – poly(vinyl alcohol) blends, *11th Romanian International Symposium on Cosmetic and Flavor Products, Iasi, Romania, 2013 (prezentare orală)*
 8. **L. E. Bibire**, G. Carja, M. Bercea - Hybrid materials based on poly (vinyl alcohol) – hydrotalcites like clays: studies on their rheological characteristics, *11th Conference on Colloid and Surface Chemistry, Iasi Romania, 2013 (prezentare orală)*
 9. **L. E. Bibire**, M. Bercea, S. Morariu, G. Carja – Hybrid Nanoarchitectonics Based on Polymers – Layered Double Hydroxides, *European Workshop Polymer Science at Nanoscale, Iași, 2013 (prezentare orală)*
 10. **L.E. Bibire**, G. Carja, M. Bercea - Viscoelastic behavior of new anionic clay – polymer hybrid materials, *Conference for Young Sciences in Ceramics – The Tenth Students Meeting, SM-2013, The Third ESR Workshop, COST MP0904, NoviSad, Serbia, 2013(prezentare orală)*
 11. D. Mardare, **L. Bibire**, K. Okada, G. Cârjă - Nanostructured mixed oxides derived from layered matrices of anionic clays, *ModTech International Conference, Modern Technologies in Industrial Engineering, 27-29 June 2013, Sinaia, Romania*
 12. **L. E. Bibire**, G. Carja - Proprietati de adsorbtie a materialelor hibride pe baza de hidroxizi dublu lamelari, *Cerc stiintific ICPM, 25-27 aprilie, 2013 (prezentare orală)*
 13. **L. E. Bibire**, M. Bercea, S. Morariu, G. Cârjă - Investigarea compatibilității chitosan - poli(alcool vinilic) și elaborarea de nanomateriale în amestec cu hidroxizi dublu lamelari, *ZILELE ACADEMICE IEȘENE A XXIV-a Sesiune de Comunicări Științifice Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, 3-5 Octombrie, 2013, Iași (prezentare orală)*
 14. **L.E. Bibire**, M. Bercea, S. Morariu, G. Cârjă - LDHs/polymer as hybrid nanoarchitectonics: fabrication and studies on their rheological properties, *The E-MRS Fall Meeting 15th-19th september, Poland, 2014 (poster)*
 15. M. Mureșeanu, I. Georgescu, **L.E.Bibire** – Nanohybrids copper (II) Schiff base complex immobilized into mesoporous silica for efficient catalytic oxidation, **The E-MRS Fall Meeting 15th-19th september, Poland, 2014 (poster)**

16. L. E. Bibire, M. Bercea, M. Puscasu, G. Cârjă - Hybrid nanoarchitectures based on polymers/layered double hydroxides for applications in innovative technologies, *2nd International Conference on Chemical Engineering*, Iași, noiembrie, 2014 (prezentare orală)

Alte activități desfășurate în timpul doctoratului

Membră 2012-2014 în echipa proiectului Materiale Polimere cu Proprietăți Inteligente Program IDEI, Proiect de cercetare exploratorie – PN-II-ID-PCE-2011-3-0199, director proiect, Dr. Maria Bercea

International Summer School on Advances in Heat Transfer Enhancement: from basic to nano 2-nd Edition, September, 17-21, 2012, Iași, România