



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "Gheorghe Asachi", IAȘI
Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția
Mediului "Cristofor Simionescu"**



COMPOZITE CU PROPRIETĂȚI MAGNETICE: PREPARARE, CARACTERIZARE ȘI APLICAȚII

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Coordonator științific,

Prof.em.dr.ing. Marcel Ionel POPA

Doctorand,

Chim. Lenuța – Mirabela IORDACHE

IAȘI, 2017

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **7 decembrie 2017**, la ora **10⁰⁰**, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

“Composite cu proprietăți magnetice: preparare, caracterizare și aplicații”

elaborată de doamna Lenuța-Mirabela IORDACHE în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Nicolae Hurduc | președinte |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 2. Prof.univ.em.dr.ing. Marcel Ionel Popa | conducător de doctorat |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 3. Prof.dr.ing. Constanța Ibănescu | referent oficial |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 4. Prof.dr.chim. Ionel Mangalagiu | referent oficial |
| Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași | |
| 5. C.S. II dr.chim. Luminița Marin | referent oficial |
| Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași | |

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



Prof.univ.dr.ing. Dan CAȘCAVAL

Secretar universitate,

Ing. Cristina NAGÎȚ

Mulțumiri

La încheierea procesului de elaborare a lucrării de doctorat, îmi doresc să adresez câteva cuvinte de mulțumire celor care m-au îndrumat și mi-au fost sprijin pe parcursul acestei etape din viața mea.

Alese mulțumiri și profundă recunoștință conducătorului meu de doctorat, domnul Prof.em.dr.ing. Marcel Ionel POPA, pentru bunăvoința, sprijinul și încrederea necondiționată acordată pe parcursul elabărării tezei de doctorat.

Aduc mulțumiri doamnei Dr. Ing. Doina HRIȚCU pentru contribuția adusă la finalizarea acestei lucrări cât și în formarea mea ca om și chimist.

Mulțumesc colegilor și întregului colectiv al Catedrei de Chimie - Fizică din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului pentru ca m-au sprijinit în momentele de cumpănă și pentru atmosfera plăcută din laborator.

Mulțumesc tuturor membrilor comisiei de doctorat pentru răbdarea cu care au analizat lucrarea de față precum și pentru sugestiile formulate.

Mulțumiri familiei și în special soțului meu, care mi-au ridicat moralul, susținându-mă ori de câte ori a fost nevoie.

Cele mai bune gânduri și recunoștință se îndreaptă către toți cei care, prin încurajări, sugestii și critici, bine venite, au contribuit la realizarea acestui demers științific, m-au susținut și ajutat la finalizarea lui.

În final, dedic această teză persoanelor model din viața mea, Dr. bioing. Gianina DODI și mătușii mele, Georgeta CUTE, care de-a lungul anilor au contribuit la formarea mea ca om și mi-au fost sursă de inspirație și cunoaștere. Le mulțumesc încă o dată pentru bucuria și entuziasmul cu care m-au sfătuit, pentru toate acele lecții de viață pe care mi le-au dat de-a lungul timpului, pentru exemplul excelent pe care l-au constituit pentru mine și pentru că nu au încetat să creadă în mine.

CUPRINS

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
RECTORATUL	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
INTRODUCERE	6
PARTEA A II-A. REZULTATE ORIGINALE	9
3. PARTICULE COMPOZITE MAGNETICE DE CHITOSAN GREFATE CU DERIVAȚI ACRILAȚI. SINTEZĂ, CARACTERIZARE ȘI EVALUARE CA ADSORBENȚI PENTRU TRATAREA APELOR UZATE	9
3.2.3. Caracterizarea compozitelor magnetice de chitosan grefate cu alchil acrilați	9
3.2.3.1. Morfologia particulelor compozite	10
3.2.3.2. Analiza XRD	11
3.2.3.3. Măsurători de magnetizare	12
3.2.3.4. Analize FTIR	13
3.2.3.5. Distribuția dimensională a particulelor	13
3.2.4. Studiu de adsorbție	14
3.2.5.1. Determinarea concentrației ionilor de Ni^{2+}	14
3.2.5.2. Influența pH-ului	14
3.2.5.3. Influența concentrației inițiale a ionilor metalici	15
3.2.5.4. Influența masei de sorbent	15
3.2.5.5. Influența timpului de contact	16
3.2.5.6. Studiu cinetic de adsorbție	17
3.2.5.7. Efectul temperaturii și date termodinamice	17
3.2.5.8. Izoterme de adsorbție	18
3.2.5. Analiza EDX și SEM după adsorbția ionilor metalici	19
3.2.6. Studii de regenerare și reutilizare	21
4. FILME HIBRIDE PE BAZĂ DE NANOPARTICULE DE MAGNETITĂ ACOPERITE CU COPOLIMERI DE CHITOSAN GREFAT (MAG-CSG-BMA; MAG-CSG-BA; MAG-CSG-HA; MAG-CSG-ST)	21
4.2. REZULTATE ȘI DISCUȚII	21
4.2.1. Particule compozite de chitosan-g-acrilat / stiren magnetic	21
4.2.1.1. TEM	22
4.2.1.2. XRD	23
4.2.1.1. Măsurători de magnetizare	23
4.2.1.2. Distribuția dimensiunii particulelor	24
4.2.1.3. Analize FTIR	25
4.2.2. Optimizarea și caracterizarea filmelor hibride	26
4.2.2.1. Optimizarea acoperirii	26
4.2.2.2. Rezistența la abraziune	28
4.2.2.3. EDX	29
4.2.2.4. SEM	30
4.2.3. Performanțele de neaderare a gheții pentru filmele compozite	32
5. PARTICULE COMPOZITE DE MAG-DAGG-CELL. PREPARARE, CARACTERIZARE ȘI EVALUARE CA BIOCATALIZATORI	33
5.1.2. Sinteza particulelor compozite de Mag-DAGG	33
5.2.1.1. Purificarea gumei guar	33
5.2.1.2. Sinteza și caracterizarea particulelor compozite de Mag-DAGG	34

5.2.1.3. <i>Sinteza și caracterizarea particulelor compozite de Mag-DAGG</i>	36
5.2.2. <i>Proprietățile celulei imobilizate pe Mag-DAGG</i>	39
CONCLUZII GENERALE	40
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT	43
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	44

INTRODUCERE

Sistemele de nanoparticule magnetice pe bază de oxizi de fier au constituit în ultimile două decenii subiecte de cercetare de mare interes, atât științific (datorită noilor fenomene implicate), cât și aplicativ (datorită numeroaselor aplicații în microelectronică, biotehnologii, biomedicină și farmacie). Progresul semnificativ din ultimii ani se datorează multitudinii metodelor de sinteză dezvoltate și îmbunătățite dar și dezvoltării unor tehnici de caracterizare foarte complexe și a unor metode de analiză specifice și eficiente. Dezvoltarea experimentală cuplată cu modelarea teoretică a permis elucidarea unor mecanisme deosebite și propunerea de noi soluții care să conducă la materiale cu proprietăți îmbunătățite în funcție de aplicațiile dorite. Proprietățile specifice și remarcabile ale sistemelor de nanoparticule magnetice sunt rezultatul a trei componente majore, aflate uneori în interconexiune și anume: proprietățile intrinseci ale componentelor, interacțiunile interfazice sau intercomponente și efectele de dimensiune.

Magnetita și maghemita joacă un rol important în multe domenii însă, trebuie să subliniem faptul că nanoparticulele pure au și unele dezavataje, cum ar fi faptul că formează ușor agregate mari sau că nu sunt ținte selective și sunt improprii pentru obținerea de matrici complexe, prin urmare, este esențială o acoperire adecvată pentru a depăși astfel de limitări.

Acoperirea suprafeței particulelor magnetice cu diverși compuși îmbunătățește proprietățile mecanice și chimice, stabilizează și determină forma finală a acestora, mărește capacitatea de solubilizare în diverși solvenți și furnizează grupări funcționale pentru atașarea de liganzi specifici, astfel încât, funcționalizarea poate deveni o metodă de adaptare a proprietăților particulelor magnetice la aplicațiile ulterioare.

Polizaharidele sunt substanțe cu structură macromoleculară, de origine naturală, din clasa hidraților de carbon cu o largă răspândire în natură. Proprietățile biologice și fizice, cum ar fi non-toxicitatea, biocompatibilitatea, biodegradabilitatea, reactivitatea chimică superioară, capacitatea de adsorbție, chelare și încapsulare, determină ca polizaharidele să devină candidați excelenți în industrie și medicină. Printre acestea, chitosanul și guma guar sunt deseori alese pentru rentabilitatea, disponibilitatea și versatilitatea lor. Proprietățile superioare ale acestora sunt legate și de prezența grupurilor funcționale dorite.

Chitosanul, este derivatul hidrolitic alcalin al chitinei, o resursă regenerabilă care este în prezent explorată intens pentru aplicațiile sale în industria farmaceutică, cosmetică, biomedicală, biotehnologică, agricolă, alimentară și nealimentară (tratarea apei, hârtiei și textilelor). Gumele

sunt componente care apar în mod natural în plante, care sunt în esență ieftine și accesibile. Acești polimeri unici au apărut ca o nouă clasă de materiale cu funcții extrem de sofisticate datorită activității lor biologice versatile, a biocompatibilității excelente și a biodegradabilității complete în combinație cu toxicitatea scăzută.

Obținerea de noi proprietăți se poate realiza prin interacțiunea cu alți polimeri precum și prin modificări chimice și biochimice în structura polimerului. Modificarea polizaharidelor oferă numeroase oportunități de aplicare. Prin reacții chimice, cum ar fi procese de grefare și reticulare, polizaharidele devin structuri supramoleculare utilizate în rețele de tipul gelurilor, hidrogelurilor, filmelor, particulelor sau comprimatelor.

Teza de doctorat intitulată: „*Compozite cu proprietăți magnetice: preparare, caracterizare și aplicații*” vizează obținerea unor particule compozite pe bază de polimeri naturali și magnetită funcționalizate cu diferiți acilați, cu stiren sau cu enzime, caracterizarea acestora din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice și utilizarea lor în diverse aplicații. Teza este structurată în două părți distincte și anume: Partea I- Studiu de literatură – în care este prezentat stadiul actual al cunoașterii privind problematica abordată, așa cum reiese din literatura de specialitate, pe baza lucrărilor științifice existente și Partea a II-a – Contribuțiile originale – în care se prezintă rezultatele originale obținute cu privire la subiectul abordat.

Lucrarea se încadrează în tematica de cercetare referitoare la sinteza, caracterizarea și utilizarea unor compozite cu proprietăți magnetice. Tematica abordată este de mare interes și actualitate având în vedere numeroasele utilizări ale oxizilor de fier cu proprietăți magnetice atât în domeniul biomedical cât și domeniul tehnologic.

Conținutul tezei este prezentat în 5 capitole. În primele 2 capitole se face o sinteză a informațiilor din literatură și sunt abordate următoarele aspecte: nanoparticulele magnetice (proprietăți, preparare și caracterizare), polimerii naturali, în particular chitosanul și guma guar (structură, caracterizare, proprietăți generale, modificări chimice și aplicații) și compozitele magnetice (compozite de chitosan magnetic și compozite gumă guar – magnetită).

Capitolul 3 prezintă sinteza unor sorbenți compoziți pe bază de chitosan și magnetită grefați cu alchil acilați printr-o procedură în trei etape, caracterizarea acestora folosind TEM, SEM, XRD, VSM și FTIR și utilizarea lor pentru adsorbția ionilor de Ni (II) din soluții apoase.

În capitolul 4 se prezintă obținerea unor filme hibride subțiri care conțin particule compozite grefate, pe bază de chitosan și magnetită, ce sunt capabile să se asambleze într-o

manieră controlată pentru a produce rugozitate ierarhică, rezultând astfel proprietăți hidrofobe ce duc la respingerea apei. Acestea au fost caracterizate privind rezistența la abraziune folosind tehnica SEM, și unghiurile de contact.

Capitolul 5 prezintă sinteza unor compozite magnetice pe bază de gumă guar oxidată și magnetită, caracterizarea acestora folosind TEM, XRD, RMN, FTIR și analize termogravimetrice, imobilizarea celulelor prin legături chimice între compozit și enzimă și evaluarea performanțelor enzimei imobilizate.

Studiul oferă o perspectivă asupra modului în care proprietățile polimerului și proprietățile magnetitei sunt influențate de funcționalitatea chimică și parametrii principali care au influențat procesul. În plus, își propune să evidențieze modul în care sistemele funcționalizate se comportă în diferite aplicații și modul în care această modificare influențează succesul acestora.

Diferitele modificări chimice cum ar fi reticularea, grefarea și oxidarea fac posibilă obținerea compozitelor magnetice cu proprietăți adecvate pentru utilizarea în condiții de siguranță în tratarea apei reziduale, obținerea de suprafețe superhidrofobe sau în imobilizarea de enzime.

Obiectivele care au fost urmărite în acest studiu, și care permit realizarea temei propuse sunt:

- ✓ obținerea de noi materiale pe bază de magnetită cu proprietăți superioare;
- ✓ funcționalizarea chitosanului cu compuși de interes prin metode de grefare;
- ✓ funcționalizarea gumei guar prin metode de oxidare și reticulare;
- ✓ cuplarea chitosanului funcționalizat sau a gumei guar funcționalizate cu alți polimeri naturali sau sintetici și magnetită în scopul sintezei unor materiale compozite cu proprietăți speciale;
- ✓ evaluarea potențialului acestor sisteme bazate pe particule compozite ce conțin chitosan și magnetită, ca noi materiale adsorbante pentru aplicații specifice de mediu, cum ar fi tratarea apelor reziduale care au fost contaminate cu ioni de metale grele;
- ✓ obținerea unor straturi hibride care conțin particule compozite, chitosan și agent de cuplare;
- ✓ evaluarea capacității particulelor compozite de a genera filme model cu rugozitate ierarhică și capacitate de udare controlată;

- ✓ obținerea unor biocatalizatori folosind compozite magnetice și celule și evaluarea activității acestora.

Partea a II-a. REZULTATE ORIGINALE

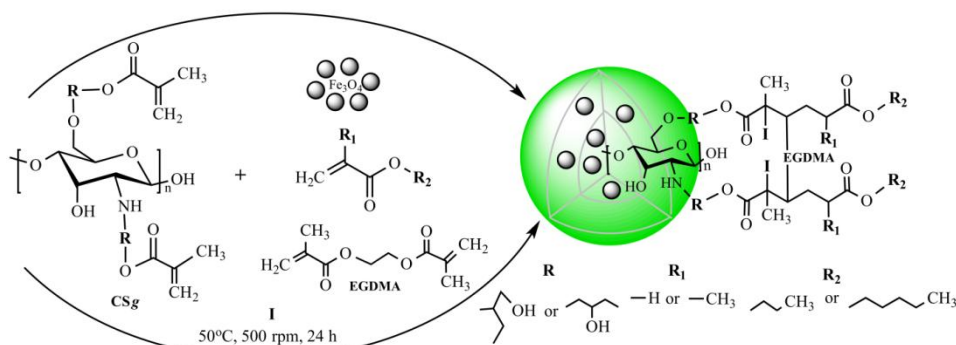
3. Particule compozite magnetice de chitosan grefate cu derivați acilați. Sinteză, caracterizare și evaluare ca adsorbenți pentru tratarea apelor uzate

O nouă generație de adsorbanți cu proprietăți speciale este necesară pentru a satisface cele mai importante cerințe: eficiență și cost scăzut. Scopul funcționalizării magnetitei noastre a fost de a produce noi particule compozite cu proprietăți îmbunătățite, față de CS-ul ca atare. Astfel, studiul de față prezintă sinteza unor compozite magnetice cu suprafață mare de contact, cu stabilitate mecanică crescută, ușor de separat și regenerat, utilizând materiale ieftine, accesibile și biodegradabile. Aceste caracteristici ale materialelor sintetizate le propulsează drept candidați excelenți pentru adsorbentii utilizați în zilele noastre.

3.2.3. Caracterizarea compozitelor magnetice de chitosan grefate cu alchil acilați

Particulele compozite au fost obținute în trei etape distincte, după cum urmează:

- inițial, nanoparticule de magnetită au fost produse prin coprecipitare dintr-o soluție alcalină așa cum s-a prezentat anterior;
- CS-ul modificat cu grupări vinil pe suprafață a fost sintetizat prin cuplarea GMA în soluție apoasă acidă, printr-un mecanism de deschidere a inelului epoxidic așa cum s-a discutat într-o lucrare anterioară publicată de grupul nostru (Dodi și colab., 2012) și a fost utilizată în această teză. Grupările vinil introduse devin puncte de plecare pentru copolimerizarea radicalică liberă efectuată în etapa următoare;
- Particulele compozite de CS-magnetită grefate cu alchil acilați și anume CS-magnetită grefate cu HA, CS-magnetită grefate cu BMA și CS-magnetită grefate cu BA și reticulate cu EGDMA au fost sintetizate prin polimerizarea radicalică a CSg, așa cum s-a descris în secțiunea 2.1.2.3-2.1.2.5 și reprezentată în schema de reacție 2.



Schema 2. Mecanismul de reacție propus

Randamentul sintezelor calculat din raportul masei practice a particulelor compozite la masa teoretică a fost 82% pentru Mag-CSg-HA, 67% pentru Mag-CSg-BMA și respectiv, 64% pentru Mag-CSg-BA.

3.2.3.1. Morfologia particulelor compozite

3.2.3.1.1. Analiza TEM

Figura 28 prezintă micrografiile TEM și diagramele de distribuție ale compozitelor magnetice de CS grefate cu alchil acilați (loturi Mag-CSg-HA, Mag-CSg-BMA și respectiv, Mag-CSg-BA). Compozitele prezintă clustere de particule magnetice stratificate, de dimensiuni nanometrice, predominant cu formă sferică, cu dimensiunea în același interval ca și magnetita brută raportată anterior (13 nm). Acest lucru confirmă faptul că nanoparticulele de magnetită au fost încorporate individual într-un înveliș polimeric fără agregarea semnificativă a cristalitelor.

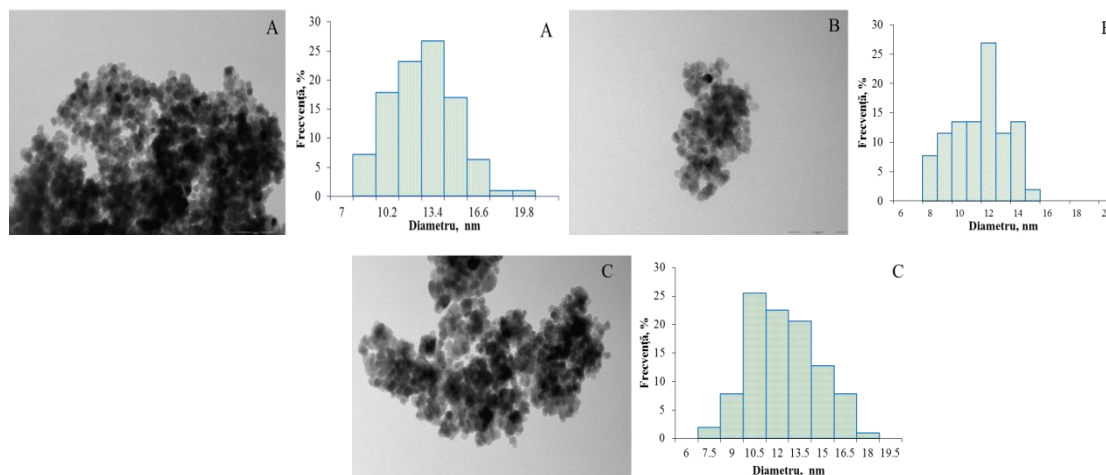


Figura 28. Imaginile TEM și diagramele de distribuție a compozitelor magnetice de chitosan grefate cu alchil acilați: lot Mag-CSg-HA (A), lot Mag-CSg-BMA (B) și lot Mag-CSg-BA (C).

3.2.3.1.2. SEM

Micrograafiile SEM ale compozitelor magnetice grefate cu alchil acilați sunt prezentate în Figura 29 (A, B și C corespunzătoare la loturile Mag-CSg-HA, Mag-CSg-BMA și Mag-CSg-BA). Aceste imagini ilustrează că suprafața materialelor magnetice de CS grefate cu alchil acilați prezintă numeroase neregularități care măresc suprafața de contact, îmbunătățind astfel adsorbția ionului metalic. De asemenea, se observă și formarea unor cavități mai mari sau mai mici, favorabile procesului de adsorbție.

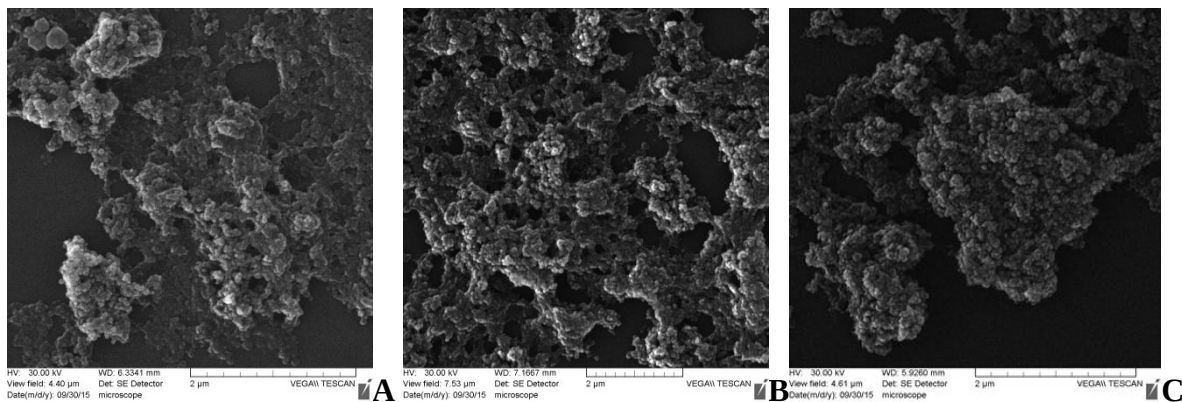


Figura 29. Imaginile SEM a compozitelor magnetice de chitosan grefate cu alchil acilați: lot Mag-CSg-HA (A), lot Mag-CSg-BMA (B) și lot Mag-CSg-BA (C).

3.2.3.2. Analiza XRD

Difractogramele XRD a magnetitei pure și a celor trei tipuri de derivați magnetici de chitosan sunt prezentate în Figura 30. Pozițiile picurilor de reflexie și intensitățile relative înregistrate pentru particulele compozite sunt similare cu cele înregistrate pentru magnetita pură. Cele șapte picuri indexate în planele (111), (220), (311), (400), (422), (511) și respectiv (440), corespunzătoare magnetitei au fost observate la toate probele. Picurile indexate în planele (210) și (213), caracteristice structurii tetragonale a maghemitei (Parmar și colab., 2015), lipsesc din toate probele. Liniile de difracție relativ slabe observate pentru materialele compozite au indicat faptul că particulele de Fe_3O_4 au fost acoperite cu o coajă amorfă de copolimer CS-acrilat, fără schimbare de fază.

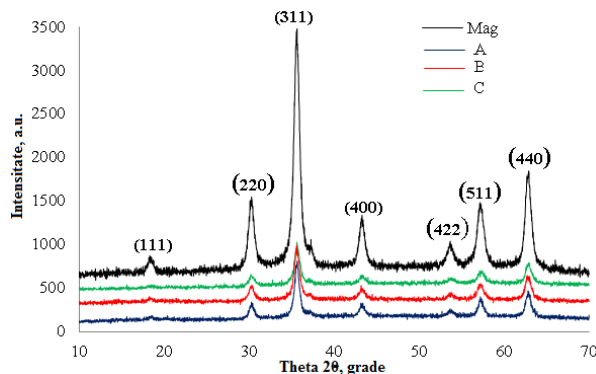


Figura 30. Difractogramele XRD a magnetitei pure și a celor trei tipuri de compozite magnetice de chitosan: lot Mag, lot Mag-CSg-HA (A), lot Mag-CSg-BMA (B) și lot Mag-CSg-BA (C).

Dimensiunea determinată cu ecuația Scherrer este estimată la 10 nm pentru particulele de Fe_3O_4 neacoperite, în timp ce pentru particulele de magnetită învelite în coajă de copolimer diametrul este de 10,8 nm (Mag-CSg-HA), 11,3 nm (Mag-CSg-BMA) și respectiv 13,4 nm (Mag-CSg-BA).

3.2.3.3. Măsurători de magnetizare

Figura 31 prezintă curbele de magnetizare ale particulelor compozite comparativ cu magnetita obținută la temperatura camerei.

Particulele compozite obținute în prezența coajei de chitosan-acrilat prezintă valori de magnetizare mai mici decât cele ale nanoparticulelor neacoperite și anume 32,3 emu/g pentru lotul Mag-CSg-HA, 30,1 emu/g pentru lot Mag-CSg-BMA și 33,7 emu/g pentru lot Mag-CSg-BA. Rezultatele arată că învelișul polimeric adăugat, nemagnetic în natură, reprezintă aproximativ jumătate din masa particulelor compozite.

Un alt aspect important al proprietăților magnetice este caracterul superparamagnetic obținut pentru compozite (zero coercitivitate), o caracteristică avantajoasă, care permite reutilizarea lor, datorită faptului că interacțiunea magnetică între particule are loc numai în prezența câmpului magnetic.

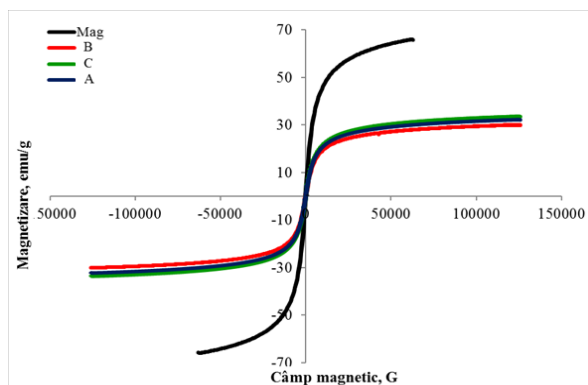


Figura 31. Curbele de magnetizare a magnetitei pure și a celor trei tipuri de compozite magnetice de chitosan: lot Mag, lot Mag-CSg-HA (A), lot Mag-CSg-BMA (B) și lot Mag-CSg-BA (C).

3.2.3.4. Analize FTIR

Spectrele FTIR ale particulelor compozite sunt prezentate comparativ în Figura 32. Picurile situate în regiunea 564-566 cm^{-1} atribuite magnetitei sunt evidențiate în toate cele patru probe.

Modificarea suprafeței particulelor de Fe_3O_4 este confirmată prin FT-IR. Benzile de absorbție caracteristice CS-ului apar la 3361 și 3353 (O-H și N-H vibrații de întindere), 1459 și 1454 cm^{-1} (C-N vibrații de întindere) și respectiv în regiunea 1260-1144 cm^{-1} (C-O-C și C-O vibrații de întindere). Picurile de la 1725, 1726 și 1727 cm^{-1} (COO^- de tip ester), 2952 cm^{-1} (C-H), 1459 și 1454 cm^{-1} (C-H alifatic) confirmă prezența acrilatilor (El-Fadl și El-Mohdy, 2015). Rezultatele ne arată atât prezența magnetitei cât și prezența chitosanului-acrilat grefat în particulele compozite.

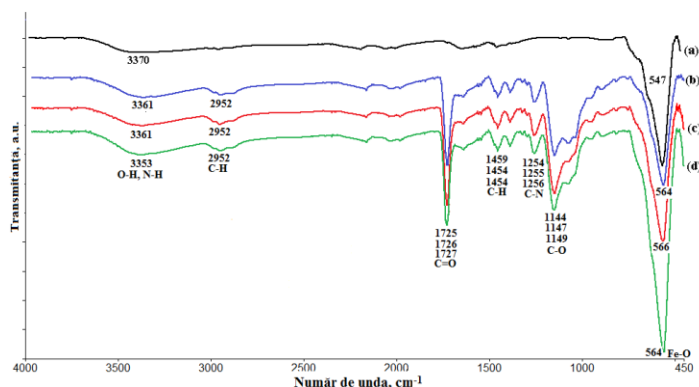


Figura 32. Spectrele FTIR ale magnetitei pure și a celor trei tipuri de compozite magnetice de chitosan: lot Mag (a), lot Mag-CSg-HA (b), lot Mag-CSg-BMA (c) și lot Mag-CSg-BA (d).

3.2.3.5. Distribuția dimensională a particulelor

Diametrele hidrodinamice și indicele de polidispersie ale particulelor compozite de CS-magnetită grefate cu alchil acrilat au fost calculate prin metoda CONTIN (Durdureanu-Angheluta și colab., 2012) și sunt prezentate în Tabelul 15. Diametrele medii indică o distribuție relativ polidispersă evidențiate prin diferențele observate în valorile d_{10} , d_{50} și d_{90} . Compozitele ce conțin CS grefat cu hexil acrilat sunt mai mici și mai uniforme în dimensiune. Rezultatul poate fi explicat prin solubilitatea redusă a acrilatului de hexil în comparație cu ceilalți doi monomeri. În condiții de saturație a monomerului, sistemul de reacție nu conține nici un agent tensioactiv ci doar un inițiator solubil în apă. Monomerii cu solubilitate mai mare (BA și BMA) sunt caracterizați printr-un grad ridicat de solubilitate nucleară și sunt predispuși să producă inițial un număr mai mare de particule care nu sunt stabile coloidal și prin urmare, se coagulează în agregate mai mari (Chen și Sajjadi, 2009).

Tabel 15. Diametrele medii d_{10} , d_{50} , d_{90} pentru compozitele magnetice de chitosan grefate cu alchil acilați.

Probă	Diametru mediu, nm	d_{10}	d_{50}	d_{90}	Indice de polidispersie
Mag-CSg-HA	58,2	36,5	43,0	55,2	0,540
Mag-CSg-BA	578,6	446,1	515,8	738,0	0,648
Mag-CSg-BMA	926,6	47,8	1023,2	1543,5	0,433

3.2.4. Studiu de adsorbție

3.2.5.1. Determinarea concentrației ionilor de Ni^{2+}

Pentru determinarea concentrației ionilor s-a utilizat metoda spectrofotometrică. Ecuația care dă dependența absorbantei de concentrație este $A = y = 0,0395 x$, $R^2 = 0,9992$.

3.2.5.2. Influența pH-ului

Influența pH-ului asupra adsorbției ionilor Ni (II) utilizând drept adsorbenți compozitele magnetice, prezentată în Figura 34, s-a studiat în următoarele condiții: temperatura de 293,15 K, concentrația inițială a ionilor de Ni (II) de 2,7 mg/mL, timpul de contact de 24 h și 0,1 g din fiecare material adsorbant. Particulele grefate cu HA prezintă o afinitate ușor mai ridicată pentru Ni (II) decât cele cu BA și BMA la toate valorile pH-ului.

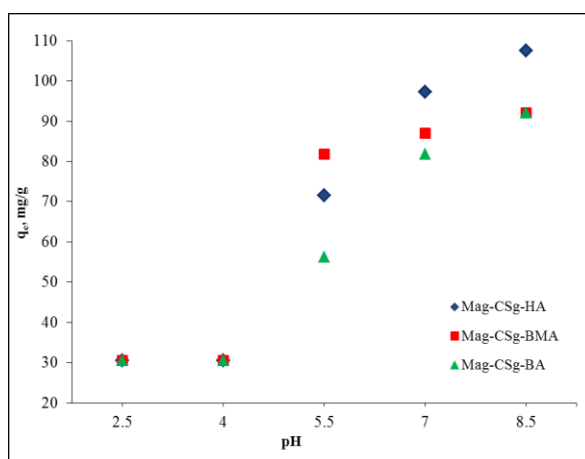


Figura 34. Influența pH-ului asupra adsorbției ionilor de Ni (II) din soluția apoasă utilizând compozite magnetice de chitosan grefate cu alchil acilați.

Toate cele trei materiale prezintă o capacitate de adsorbție scăzută la pH mic datorită repulsiei electrostatice dintre ionul metalic și grupările amino protonate rămase libere aparținând CS-ului. Pe măsură ce pH-ul crește între 4,0 și 7,0, devin disponibile mai multe zone de legare și capacitatea de adsorbție a ionului Ni (II) crește brusc datorită concurenței mai puțin frecvente între ionii metalici și protonii prezenți în soluție. O creștere relativ lentă în intervalul 7,0-8,5 a

fost observată pentru toate cele trei materiale. Adsorbția maximă apare la pH 8,5 și se datorează probabil proceselor de adsorbție și precipitare care au loc simultan.

Trebuie să se țină cont că, ionii Ni (II) încep să precipite la pH > 8.5 (Pivarciova și colab., 2014). Având în vedere aceste aspecte, am selectat pentru experimentele următoare de optimizare o valoare a pH-ului situată mai jos de limita de precipitare a ionilor de metal Ni (II), și anume pH 7.

3.2.5.3. Influența concentrației inițiale a ionilor metalici

După cum se prezintă în Figura 35, capacitatea de adsorbție crește cu creșterea concentrației ionilor metalici la echilibru în intervalul 0,92-4,63 mg/mL pentru toate probele, când se păstrează constante, pH-ul, timpul de contact, temperatura și masa adsorbantului la 7,0, 24 h, 293,15 K și, respectiv, 0,1 g. Această creștere a capacității de încărcare a sorbentului odată cu creșterea concentrației ionilor metalici poate fi explicată de forța motrice ridicată pentru transferul de masă, așa cum este descris de Konaganti și colab. (2010).

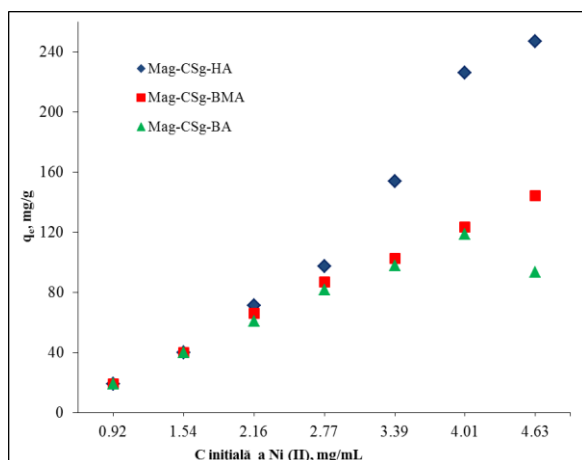


Figura 35. Influența concentrației inițiale a ionilor de Ni^{2+} asupra adsorbției ionilor de Ni (II) din soluția apoasă utilizând compozite magnetice de chitosan grefate cu alchil acilați.

3.2.5.4. Influența masei de sorbent

După cum se observă în Figura 36, creșterea masei de adsorbant în interval 0,025-0,15 g, menținând pH-ul, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială a metalului constante la 7, 24 ore, 293,15 K și respectiv 2,7 mg / mL, îndepărtarea ionilor de Ni (II) scade constant pentru toate probele. Acest rezultat poate fi atribuit suprapunerii sau agregării locurilor de adsorbție prin creșterea cantității de particule magnetice compozite, rezultând astfel o scădere a suprafeței totale disponibile pentru ionii de Ni (II). Valoarea optimă pentru masa de sorbent aleasă a fost de 0,1 g pentru a facilita recuperarea și reutilizarea materialelor în experimentele ulterioare.

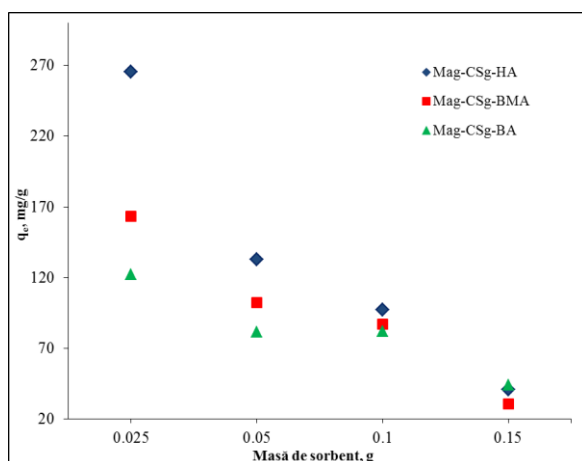


Figura 36. Influența masei de sorbent asupra adsorbției ionilor de Ni (II) din soluția apoasă utilizând compozite magnetice de chitosan grefate cu alchil acilați.

3.2.5.5. Influența timpului de contact

Figura 37 prezintă adsorbția ionilor Ni (II) din apă în funcție de timp, un parametru folosit pentru a evalua potențialul pentru aplicații practice. O creștere rapidă a cantității de ioni adsorbiți a fost observată în prima oră a procesului de adsorbție pentru toate cele trei loturi. Reprezentările grafice indică faptul că echilibrul de adsorbție a ionilor de Ni (II) pe CS magnetic grefat cu (alchil acrilat) este atins în 12 h cu o eficiență de aproape 90 %. În afara timpului de echilibru, adsorbția a fost aproape constantă până la 36 de ore. Rezultatele indică faptul că adsorbția a avut loc în principal pe suprafața particulelor adsorbente și a fost datorată forțelor van der Waals. În consecință, pentru a se atinge echilibrul de adsorbție, toate experimentele ulterioare au fost efectuate la un timp de contact de 24 h.

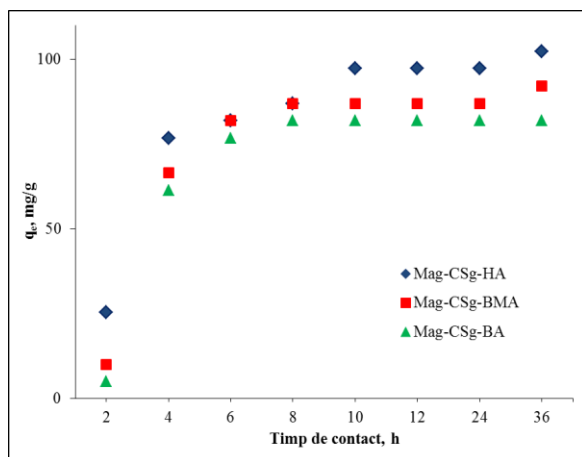


Figura 37. Influența timpului de contact asupra adsorbției ionilor de Ni (II) din soluția apoasă utilizând compozite magnetice de chitosan grefate cu alchil acilați.

3.2.5.6. Studiu cinetic de adsorbție

Modele cinetice de adsorbție, și anume de ordin pseudo-întâi, ordin pseudo-doi și difuzia intraparticulă au fost utilizate pentru stabilirea tipului de mecanism de adsorbție ce are loc pe compozitele magnetice grefate cu alchil acrilat.

Parametrii cinetici de adsorbție ai particulelor compozite de CS-magnetită grefate cu alchil-acriilați conform modelelor de pseudo-ordin I, pseudo-ordin II și difuzie intraparticulă sunt prezentate în Tabelul 16. Rezultatele au arătat că modelele cinetice de pseudo-ordin I și II au fost în acord cu datele experimentale. Adsorbția ionilor Ni (II) a avut loc în două etape, după cum urmează:

- o etapă inițială rapidă de 4 ore, în care aproximativ 76% din ionii Ni (II) disponibili au fost adsorbiți;
- a doua etapă, cu o viteză mult mai lentă, începând cu 4 h până la atingerea platoului de echilibru (24 ore).

Modelul cinetic de tip pseudo-ordin I se potrivește cel mai bine cu datele experimentale în etapa inițială, atunci când o multitudine de locuri de legare sunt disponibile pe adsorbant. A doua etapă s-a potrivit cu modelul cinetic de ordin II, indicând faptul că procesul adsorbție este limitat de restul locurilor rămase libere (Dinu și Dragan, 2010).

Datele experimentale au fost, de asemenea, analizate utilizând modelul de difuzie intraparticulă dar coeficienții de corelație au fost mult mai mici decât cei obținuți în conformitate cu modelele de pseudo-ordin I și II, pentru toți adsorbanții.

Tabel 16. Date cinetice pentru adsorbția ionilor de Ni (II) pe compozitele de CS-magnetită grefate cu alchil acriilați.

Adsorbent	q_e , exp, (mg/g)	Modelul pseudo-ordin I			Modelul pseudo-ordin II			Constantele modelului de difuzie intra-particule	
		q_e , calc, mg-g	k_1 , h ⁻¹	R ²	q_e , calc, mg-g	k_2 , g/mg/h	R ²	k_{id} , mg/g/h ^{0.5}	R ²
Mag-CSg-HA	97,2	91,89	0,05	0,99	87,27	0,066	0,95	15,38	0,75
Mag-CSg-BMA	86,94	79,65	0,04	0,98	94,86	0,063	0,96	17,43	0,72
Mag-CSg-BA	81,81	76,96	0,05	0,99	76,77	0,087	0,95	17,43	0,71

3.2.5.7. Efectul temperaturii și date termodinamice

Figura 38 ilustrează efectul temperaturii asupra procesului de adsorbție realizat la trei temperaturi diferite (293,15 K, 303,15 K și 313,15 K), păstrând totodată ceilalți parametri constanți, respectiv pH-ul (7,0), timpul de contact (24 ore), concentrația de ioni țintă (2,7 mg / mL) și masa sorbentului (0,1 g).

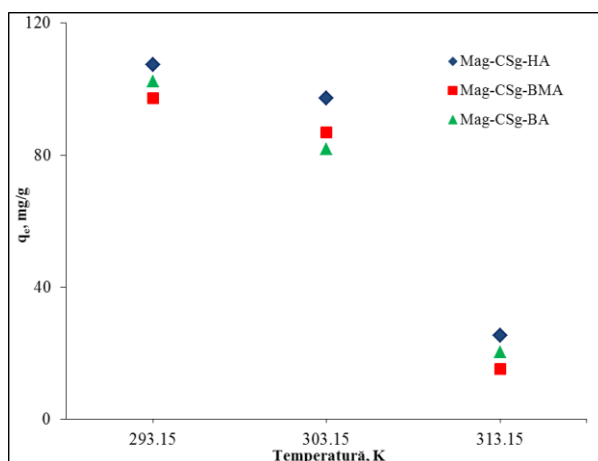


Figura 38. Influența temperaturii asupra adsorbției ionilor de Ni (II) din soluția apoasă utilizând compozite magnetice de chitosan grefate cu alchil acilați.

Parametrii termodinamici calculați sunt prezentați în Tabelul 17. Se observă că valoarea coeficientului de distribuție K_d scade odată cu creșterea temperaturii. Valorile ΔH sunt negative pentru toate cele 3 materiale (-8,17 J/mol pentru *Mag-CSg-HA*, -9,16 J/mol pentru *Mag-CSg-BMA*, respectiv -11,39 J/mol pentru *Mag-CSg-BA*), ceea ce evidențiază natura exotermă a adsorbției. De asemenea, valoarea calculată a entalpiei este mai mică de 40 kJ/mol și indică faptul că adsorbția ce se realizează la suprafață este de natură fizică. Valorile ΔS sunt pozitive datorită caracterului spontan al procesului de sorbție. Valorile negative ale ΔG indică natura spontană a procesului de adsorbție, cu contribuție favorabilă atât din partea componentei entalpice, cât și din partea componentei entropice.

Tabel 17. Parametrii termodinamici privind adsorbția de Ni (II) pe compozitele de CS-magnetită grefate cu alchil acilați.

Adsorbent	ΔH , J/mol	ΔS , J/mol K	ΔG , kJ/mol			R^2
			293,15 K	303,15 K	313,15 K	
<i>Mag-CSg-HA</i>	-8,17	60,52	-17,74	-18,35	-18,96	0,88
<i>Mag-CSg-BMA</i>	-9,16	72,83	-21,35	-22,08	-22,81	0,86
<i>Mag-CSg-BA</i>	-11,39	97,93	-28,72	-29,70	-30,67	0,96

3.2.5.8. Izoterme de adsorbție

Analiza izotermelor de adsorbție permite determinarea capacității de adsorbție și evaluarea interacțiunii speciilor de ioni de nichel cu particulele compozite de CS-magnetită grefate cu alchil acilați. Datele experimentale obținute din studiul concentrației inițiale a adsorbatului asupra capacității de adsorbție au fost evaluate cu trei, cele mai folosite modele de adsorbție, și anume Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevici.

Parametrii Langmuir, Freundlich și D-R corespunzători pentru toate loturile sunt raportați în Tabelul 18. În conformitate cu coeficienții de corelație rezultați (Tabelul 18), concluzionăm că modelul Freundlich descrie mai bine procesul, în comparație cu modelele Langmuir sau D-R privind îndepărtarea ionilor de Ni^{2+} pe întreg domeniu de concentrații studiate; astfel, adsorbția a fost multistrat. Capacitatea maximă de adsorbție (q_m) a particulelor compozite de CS-magnetită a fost în următoarea ordine: *Mag-CSg-HA* > *Mag-CSg-BMA* > *Mag-CSg-BA*. Particulele compozite obținute prin grefare cu monomer ce conține mai mulți atomi de carbon și formează lanțuri laterale hidrofobe, s-au dovedit a fi mai eficiente ca adsorbanți datorită dimensiunii lor mici și, cel mai probabil, unei suprafețe de configurație mai slăbită cu spații mai mari între locurile de legare, crescând astfel disponibilitatea acestora.

Energia de adsorbție E_S calculată din izoterma D-R este utilă în prezicerea naturii procesului de adsorbție: fizic (când valorile E_S sunt cuprinse în intervalul 1-8 kJ/mol) sau chimic (la valori E_S mai mari de 8 kJ/mol) (Chen și Chen, 2009). Valorile obținute pentru sistemele studiate (1,55 kJ / mol, 1,70 kJ / mol și 1,55 kJ / mol, pentru *Mag-CSg-HA*, *Mag-CSg-BMA* și respectiv, *Mag-CSg-BA*) indică faptul că natura procesului de adsorbție este fizică pentru toate cele 3 loturi.

Tabel 18. Constantele obținute din izotermele Langmuir, Freundlich și Dubinin–Radushkevich.

Adsorbent	Constantele Langmuir			Constantele Freundlich			Constantele Dubinin–Radushkevich			
	R^2	q_m , mg/g	K_L , L/mg	R^2	K_F	n	R^2	X_m , mg/g	K_{DR} , mol^2/kJ^2	E_S
<i>Mag-CSg-HA</i>	0,92	121,96	0,16	0,99	38,90	0,95	0,96	7,81	-0,21	1,55
<i>Mag-CSg-BMA</i>	0,91	104,17	0,21	0,99	36,44	1	0,98	7,5	-0,19	1,70
<i>Mag-CSg-BA</i>	0,94	101,01	0,20	0,97	24,54	0,84	0,96	7,81	-0,21	1,55

3.2.5. Analiza EDX și SEM după adsorbția ionilor metalici

Spectrele EDX ale probelor uscate după adsorbția ionului de Ni^{2+} în condiții optime (Figura 39 și Tabelul 20) evidențiază picul specific ionului metalic. Imaginea de ansamblu arată o distribuție uniformă a adsorbitului pe suprafața compozitului. Cea mai mare cantitate de Ni (II) adsorbit o prezintă proba grefată cu HA. Acest rezultat este în acord cu cele menționate mai sus în secțiunea de studiu privind adsorbția.

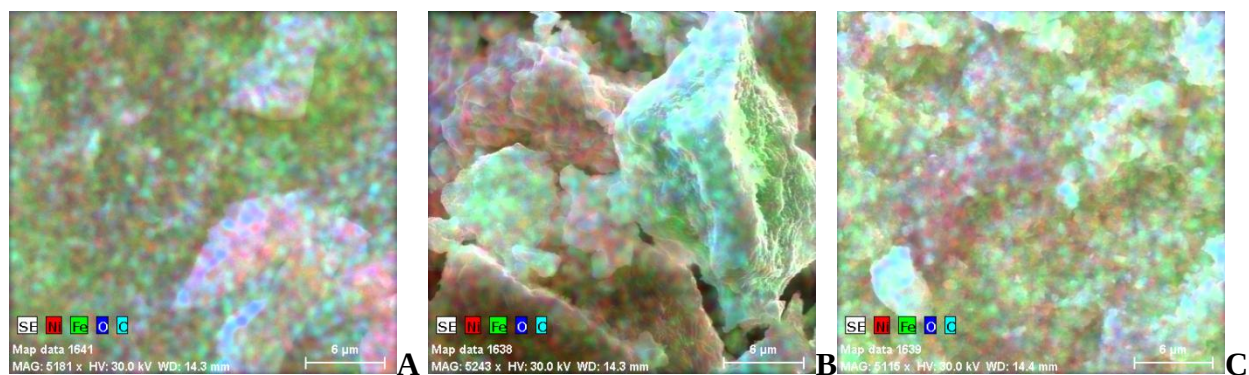


Figura 39. Imaginile EDX pentru particulele compozite după adsorbția de Ni (II): lot Mag-CSg-HA (A), lot Mag-CSg-BMA (B) și lot Mag-CSg-BA (C).

Tabel 20. Rezultatele analizei EDX

Material	Oxygen		Fier		Carbon		Nichel	
	% atomic	% masic	% atomic	% masic	% atomic	% masic	% atomic	% masic
Mag-CSg-HA	60,02	36,45	12,24	25,95	13,65	6,22	14,08	31,37
Mag-CSg-BMA	59,35	35,32	13,81	28,69	13,02	5,81	13,81	30,16
Mag-CSg-BA	61,15	39,06	14,66	32,69	15,24	7,31	8,93	20,94

Micrografiile SEM ale compozitelor magnetice grefate cu alchil acrilați după procesul de adsorbție sunt prezentate în Figura 40 (A, B și C corespunzătoare loturilor Mag-CSg-HA, Mag-CSg-BMA și Mag-CSg-BA). Aceste imagini ilustrează că suprafața materialelor de CS-magnetită grefate cu alchil acrilați prezintă neregularități mai mici comparând cu imaginile obținute înainte de adsorbție, ceea ce dovedește că ionul metalic a fost adsorbit de particulele compozite iar distribuția acestuia a fost relativ uniformă.

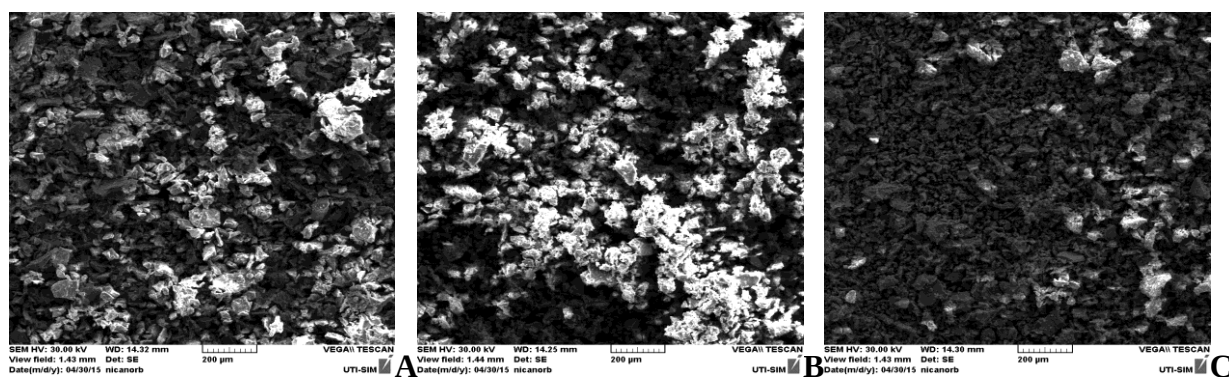


Figura 40. Micrografiile SEM pentru particulele compozite după adsorbția de Ni (II): lot Mag-CSg-HA (A), lot Mag-CSg-BMA (B) și lot Mag-CSg-BA (C).

3.2.6. Studii de regenerare și reutilizare

Rezultatele studiului privind regenerarea după primul ciclu de adsorbție-desorbție sunt prezentate în Tabelul 21. O eluție aproape completă a ionilor de nichel adsorbiți anterior a fost atinsă în 24 de h prin utilizarea unei soluții de HCl 0,1 M. Materialele au fost testate în cinci cicluri de sorbție/desorbție și de fiecare dată și-au păstrat capacitatea de adsorbție. Rezultatele au confirmat că particulele compozite de CS-magnetită grefate cu alchil acrilat încărcate cu ioni metalici toxici pot fi regenerate și utilizate în mod repetat, o proprietate foarte importantă pentru industrie deoarece în acest mod se evită poluarea secundară în tratamentul apelor uzate.

Tabel 21. Rezultatele de desorbție a compozitelor de CS-magnetită grefat cu alchil acilați încărcate cu ioni

Adsorbent	Desorbție, %
<i>Mag-CSg-HA</i>	97,5
<i>Mag-CSg-BMA</i>	73,8
<i>Mag-CSg-BA</i>	100

4. Filme hibride pe bază de nanoparticule de magnetită acoperite cu copolimeri de chitosan grefat (*Mag-CSg-BMA*; *Mag-CSg-BA*; *Mag-CSg-HA*; *Mag-CSg-ST*)

Prepararea materialelor superhidrofobe din surse regenerabile și ecologice printr-o procedură simplă și rapidă este încă o altă provocare. Acest capitol își propune să evalueze materiale hibride noi ca și potențiali candidați pentru producerea unor acoperiri cu rugozitatea ierarhică și comportament controlat de udare. Materialele obținute se valorifică prin aplicarea lor sub formă de filme. Procesul optimizat presupune mai multe etape și utilizarea unor materiale economice cum ar fi magnetita, CS-ul și silanul.

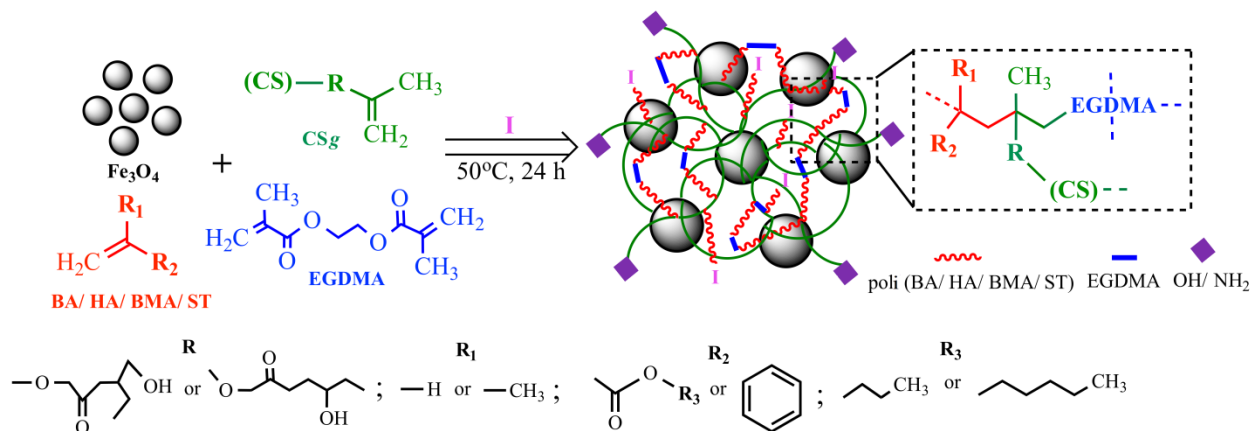
4.2. Rezultate și discuții

4.2.1. Particule compozite de chitosan-g-acrilat / stiren magnetic

Particulele compozite au fost obținute în trei etape distincte:

- nanoparticule de magnetită au fost produse prin coprecipitare prin adăugarea unei soluții alcaline;

- CS-ul modificat cu grupări vinil pe suprafață a fost sintetizat prin cuplarea GMA în soluție apoasă acidă, printr-un mecanism de deschidere a inelului epoxidic; grupările vinil introduse devin puncte de plecare pentru copolimerizarea radicalică liberă;
- particulele compozite de CS-magnetită grefate cu alchil acilați și stiren au fost sintetizate prin polimerizarea radicalică a CSg, așa cum s-a descris în secțiunea 3.1.2.3 și reprezentat în schema de reacție 5.



Schema 5. Mecanismul de reacție a particulelor compozite de chitosan-g-acrilat / stiren magnetic

4.2.1.1. TEM

Dimensiunea particulelor de magnetită s-a determinat cu ajutorul imaginilor obținute prin microscopie electronică de transmisie. Se prezintă rezultatele doar pentru lotul reticulat cu ST deoarece s-a urmărit dacă particulele își păstrează proprietățile și pentru că acesta a înregistrat și cele mai mari valori ale unghiului de contact cu picăturile de apă în studiile preliminare.

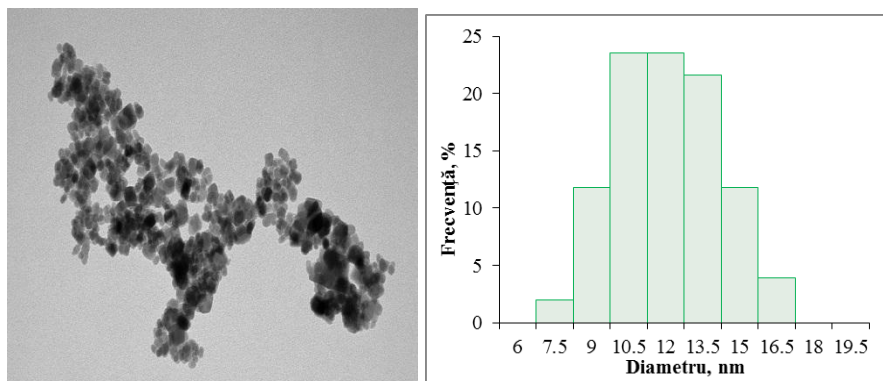


Figura 43. Imaginea TEM și histograma de distribuție pentru lotul Mag-CSg-ST

4.2.1.2. XRD

Structura cristalină a magnetitei din particulele compozite a fost evaluată prin difracție de raze X în pulbere (XRD), iar rezultatele pentru lotul Mag-CSg-ST în comparație cu magnetita nativă sunt prezentate în Figura 44. Toate picurile evidențiate au fost analizate și rezultatele confirmă faptul că cristalinitatea magnetitei a fost păstrată. Dimensiunea cristalitului este de 11 nm și a fost calculată cu Ec. 5 din capitolul anterior (ecuația lui Scherrer), utilizând picul de reflecție mai mare (311). Celelalte loturi de particule studiate prezintă un comportament asemănător.

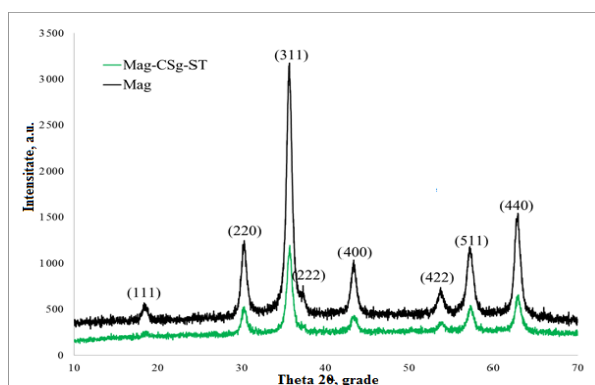


Figura 44. Difractogramele XRD ale magnetitei pure și lotului Mag-CSg-ST

4.2.1.1. Măsurători de magnetizare

Curbele de magnetizare înregistrate la temperatura camerei a particulelor compozite în comparație cu magnetita neacoperită sunt prezentate în Figura 45. Nici o probă nu prezintă histerezis, indicând astfel natura superparamagnetică a particulelor. Valoarea magnetizării de saturație a fost 66 emu/g pentru nanoparticulele de magnetită, 38 emu/g pentru Mag-CSg-BA, 58 emu/g pentru Mag-CSg-BMA, 55 emu/g pentru Mag-CSg-HA și respectiv, 43 emu/g pentru Mag-CSg-ST. Particulele compozite sunt, prin urmare, ușor de separat, cu ajutorul unui magnet, din amestecul de reacție simplificând astfel protocolul de curățare. Magnetizarea de saturație mare poate conferi, de asemenea, proprietăți de ecranare electromagnetică acoperirilor hibride utilizate în anumite aplicații.

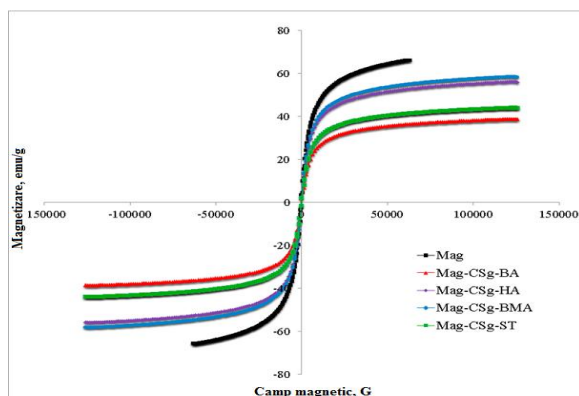


Figura 45. Curbele de magnetizare ale magnetitei și a celor patru loturi de particule compozite

4.2.1.2. Distribuția dimensiunii particulelor

Diametrele hidrodinamice și indicele de polidispersie a particulelor compozite de CS-magnetită grefate cu alchilacrilat/stiren au fost determinate prin analiza mărimii particulelor în soluție de etanol, calculată prin metoda CONTIN iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 22.

Tabelul 22. Diametre medii d_{10} , d_{50} , d_{90} pentru particulele compozite de CSg-acrilat/stiren magnetic

Probă	Diametru mediu, nm	d_{10} , nm	d_{50} , nm	d_{90} , nm	Indice de polidispersitate
Mag-CSg-BA	198,2	152,5	173,6	248	0,573
Mag-CSg-BMA	422,2	320,6	372,1	531,5	0,459
Mag-CSg-HA	203,4	161,6	179,9	246,1	0,656
Mag-CSg-ST	327,8	248,7	289,5	413,8	0,494

Diametrele medii indică o distribuție relativ polidispersă după cum se observă din valorile diametrelor d_{10} , d_{50} , și d_{90} . Motivul pentru creșterea dimensiunii poate fi faptul că rețeaua lanțului de copolimer a înglobat mai multe nanoparticule în structură. Dimensiunea se datorează și interacțiunii sau conformației suprafeței în raport cu solventul utilizat. Cu toate acestea, valoarea mare a magnetizării de saturație arată că particulele de magnetită au fost incluse în compozit ca entități individuale.

Compozitele care conțin CS grefat cu BA și HA au dimensiuni mai mici, probabil datorită faptului că ele permit o împachetare mai eficientă în particulă, ceea ce duce la agregate mai mici. În contrast, compozitele care conțin CS grefat cu ST sau BMA sunt particule mai mari dar mult mai uniforme datorită grupelor laterale voluminoase.

4.2.1.3. Analize FTIR

Spectrele FT-IR pentru magnetită și pentru CSg (CS modificat cu grupări vinil) sunt prezentate în Figura 47 și comparate cu spectrele particulelor compozite de CS-magnetită grefate (lot Mag-CSg-BA, lot Mag-CSg-BMA, lot Mag-CSg-HA și lot Mag-CSg-ST). Benzile de absorbție puternice situate la aproximativ 547 și 539 cm^{-1} corespund legăturii Fe-O din magnetită. Benzile de absorbție caracteristice CS-ului grefat apar la 3351-3371 cm^{-1} (O-H și N-H vibrații de întindere), 1402-1436 cm^{-1} (C-N vibrații de întindere) și, respectiv, în regiunea 1019-1054 cm^{-1} (C-O-C și C-O vibrații de întindere). Comparativ cu CSg, particulele compozite de CS-magnetită grefate prezintă benzi de absorbție și la 1617 și 1623 cm^{-1} (C=O legătură de tip ester), 2923-2928 cm^{-1} (C-H) și 1402-1436 cm^{-1} (C-H alifatic) datorită prezenței acilaților în structură, sau la 1624 cm^{-1} , atribuite atomilor de carbon din inelul aromatic din structura stirenului. Analiza FT-IR a confirmat că particulele compozite conțin atât magnetită cât și CS grefat. O estimare cantitativă a eficienței grefării nu a fost posibilă prin această metodă datorită faptului că semnalele pentru lanțurile grefate se suprapun cu cele caracteristice pentru monomeri.

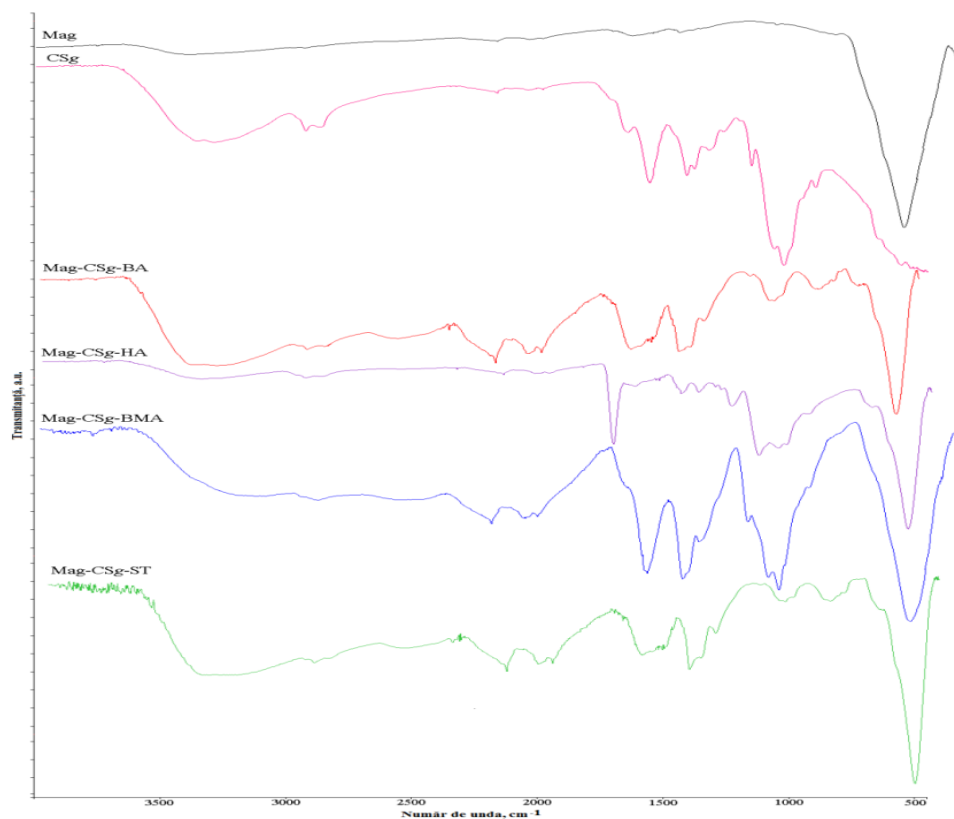


Figura 47. Spectrele FTIR ale magnetitei, chitosanului grefat și a celor patru loturi de particule compozite

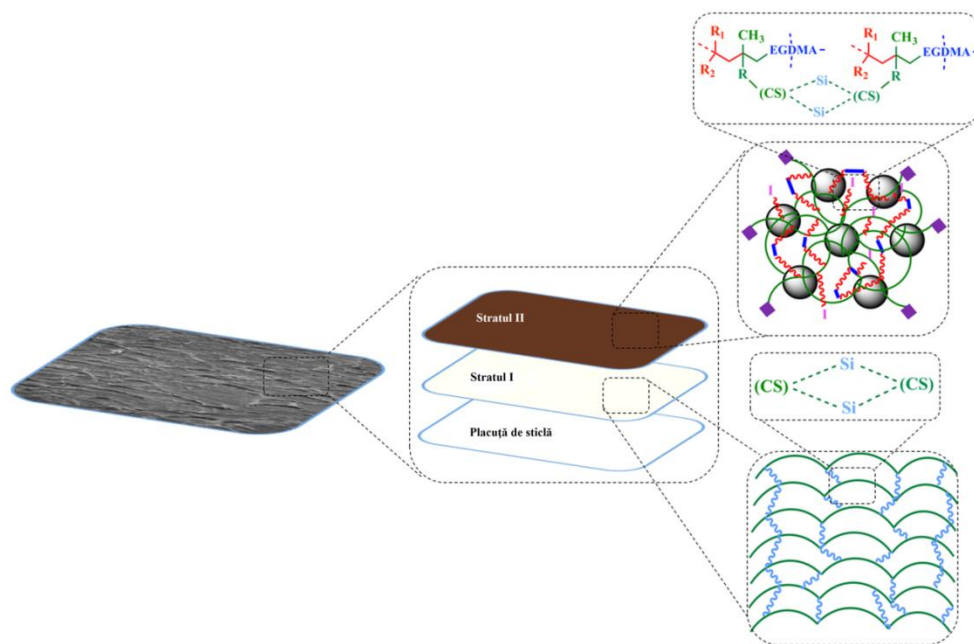
4.2.2. Optimizarea și caracterizarea filmelor hibride

Acoperirile hibride preparate conțin trei elemente principale:

I – Liant polimeric: CS

II – Agent de cuplare: Hexadeciltrimetoxisilan (HSI) sau/și tetraetilortosilicat (TEOS)

III – Particule compozite: lot Mag-CSg-BA, lot Mag-CSg-BMA, lot Mag-CSg-HA sau lot Mag-CSg-ST.



Schema 6. Metoda de depunere strat-cu-strat: plăcuța depusă.

4.2.2.1. Optimizarea acoperirii

Pentru a obține unghiul maxim de udare pentru toate cele patru specii de particule compozite s-au studiat și optimizat următorii parametri: formularea de acoperire (variarea concentrației particulelor compozite, CS-lui și silanului), metoda de depunere (spin coating sau aerograf), structura acoperirii (acoperire mono sau bi-component), timpul și tipul de tratare. Variația unghiului de udare în timpul experimentelor preliminare a fost aceeași pentru toate cele patru specii de particule compozite. Concentrațiile mai mari ale particulelor, matricei polimerice și silanului au dus la obținerea de acoperiri cu unghi de udare mai mare. Tratamentul cu amoniac diluat a crescut caracterul hidrofob, deoarece a acoperit urmele de CS rămase eventual pe suprafață. CS-ul este depus din soluție acidă și deci aceste urme sunt solubile și foarte hidrofile.

Unghiurile de udare pentru acoperirile hibride preparate cu cei patru co-monomeri diferiți (ST, BMA, BA și HA) utilizând procedura de acoperire optimă sunt prezentate comparativ în Figura 48. Particulele compozite preparate cu CS grefat cu copolimerul ST/EGDMA prezintă cea mai mare valoare a unghiului de udare. Acest rezultat este explicat atât prin prezența catenelor laterale hidrofobe introduse prin grefare cât și prin faptul că particulele sunt mai mari în comparație cu cele preparate cu HA sau BA. Aceste rezultate arată că metoda este versatilă: varierea compoziției particulelor poate produce suprafețe cu diferite grade de hidrofobicitate.

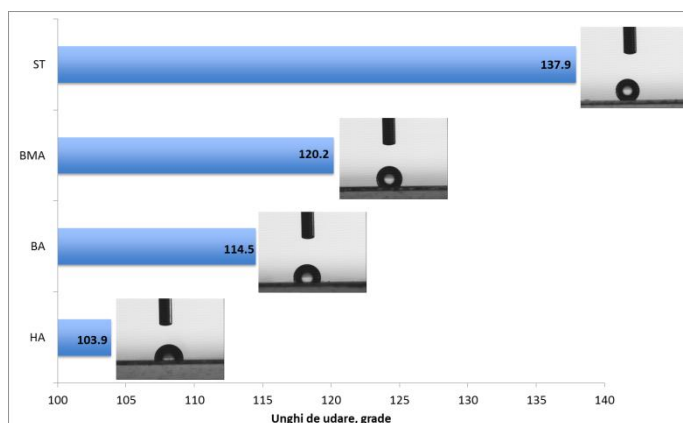


Figura 48. Unghiuri de udare pentru acoperirile hibride

Cei mai importanți parametri care influențează unghiul de udare și anume, compoziția acoperirii, structura acoperirii (acoperire mono sau bi-component) și metoda de depunere (spin coating sau aerograf), sunt evidențiați în Figura 49 (A și B).

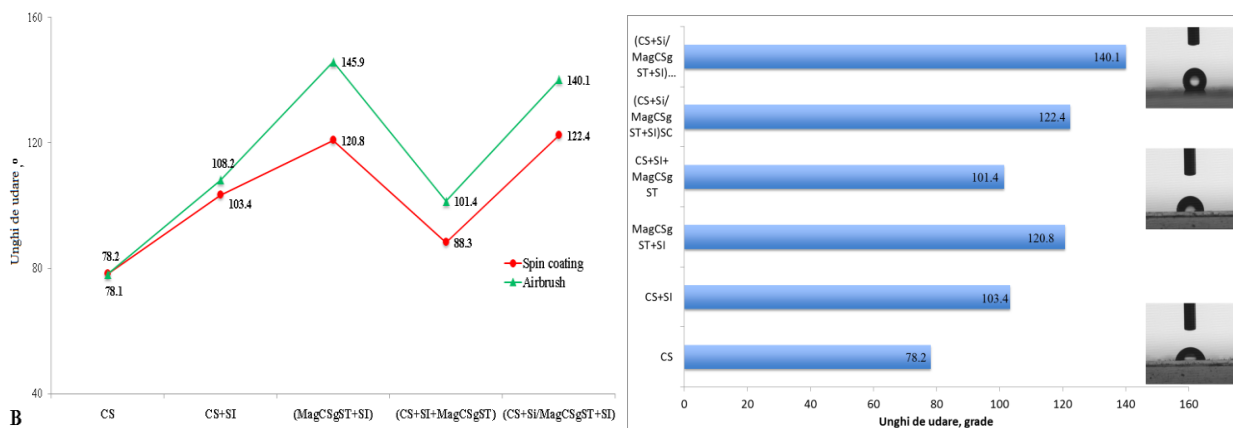


Figura 49. Parametrii care influențează unghiul de udare: **(A)** compoziția și structura acoperirii și **(B)** metoda de depunere.

Depunerea efectuată cu ajutorul aerografului, comparativ cu tehnica spin coating, a dat suprafețe cu unghiuri de udare mai mari pentru toate probele. Cum era de așteptat, acoperirea doar cu CS simplu este hidrofilă (unghi de contact 78,2 °). Adăugarea de silan crește caracterul hidrofob, în acord cu rezultatele din literatură (lot CS+SI, unghi de contact 103,4 °). Adăugarea

de particule compozite modifică rugozitatea suprafeței și conduce la o valoare mai mare a unghiului de udare. O acoperire de suprafață preparată doar cu particulele compozite (fără CS ca liant polimeric) are cel mai mare unghi de udare (lot Mag-CSg-ST+Si, unghi de contact $145,9^\circ$), dar acest film hibrid se caracterizează prin aderență scăzută la substrat, așa cum este prezentat în rezultatele testelor de rezistență la abraziune, discutate mai jos. Metoda de depunere strat-cu-strat (bi-component) favorizează valoarea unghiului de udare (lot CS+Si/Mag-CSg-ST+Si, unghi de contact $140,1^\circ$) deoarece proeminențele formate de particule agregate nu sunt mascate de matricea polimerică așa cum se întâmplă în cazul depunerii mono-component (particule, matrice polimerică și silan amestecate într-o singură fază) (lot Mag-CSg-ST+Si+CS, unghi de contact $101,4^\circ$).

4.2.2.2. Rezistența la abraziune

Testele de rezistență la abraziune analizate comparativ (imaginile SEM ale lamelor sunt prezentate în Figura 51) au arătat că cel mai scăzut punct de desprindere a avut valoarea de 12 mN (punctul de desprindere pe linia 0-50 mN) pentru acoperirea efectuată cu particule de magnetită neacoperite, 38 mN (punctul de desprindere pe linia 0-50 mN) pentru depunerea obținută cu particulele compozite fără matrice și, respectiv, 84 mN (punct de desprindere pe linie 0-100 mN) pentru filmul hibrid preparat cu o compoziție optimă (în primul strat CS cu silan, în al doilea strat particulele compozite cu silan). Aceste rezultate confirmă rolul silanului hidrolizat în formarea punților (reticulări) între lanțurile CS-lui aparținând atât matricei polimerice cât și suportului care acoperă particulele compozite. Deoarece particulele de magnetită neacoperite nu sunt conectate prin punți de silan, aderența filmului este foarte scăzută. Pe de altă parte, particulele compozite sunt capabile să se asambleze datorită punților de silan și astfel, aderența crește. Prin adăugarea unei matrice polimerice la bază, aderența acoperirilor la substrat se îmbunătățește semnificativ datorită prezenței legăturilor de silan în strat și între straturi.

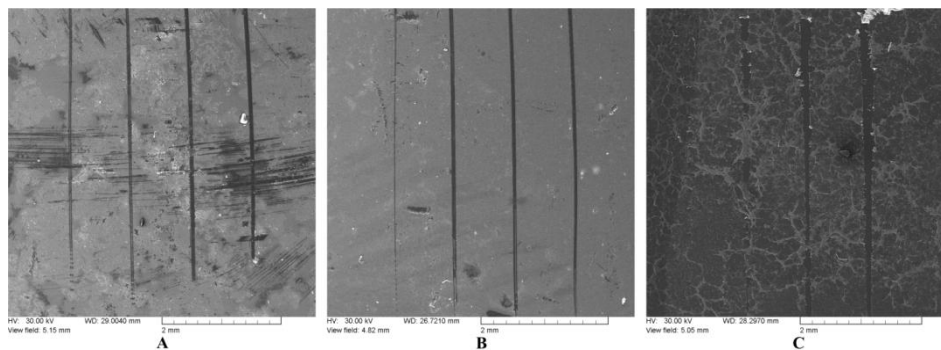


Figura 51. Imagini SEM ale lamelor folosite la testul de rezistență la abraziune (se prezintă regiunea în care începe despicarea de suport); filme preparate cu: A. suspensie de particule de magnetită (2,5mL) plus soluție de silan (0,5mL); B. suspensie de particule compozite Mag-CSg-ST (2,5mL) plus soluție de silan (0,5mL); C. film hibrid cu formularea CS+Si/Mag-CSg-ST+Si (descrisă în Tabelul 23). Toate probele s-au depus cu aerograful.

4.2.2.3. EDX

Compoziția acoperii Mag-CSg-ST a fost analizată cu ajutorul spectrometriei de dispersie de energie de raze X. Spectrele EDX s-au obținut pe suprafața uscată a acoperirilor. Imaginea de ansamblu arată o distribuție uniformă a elementelor pe suprafață după cum se observă în Figura 52.

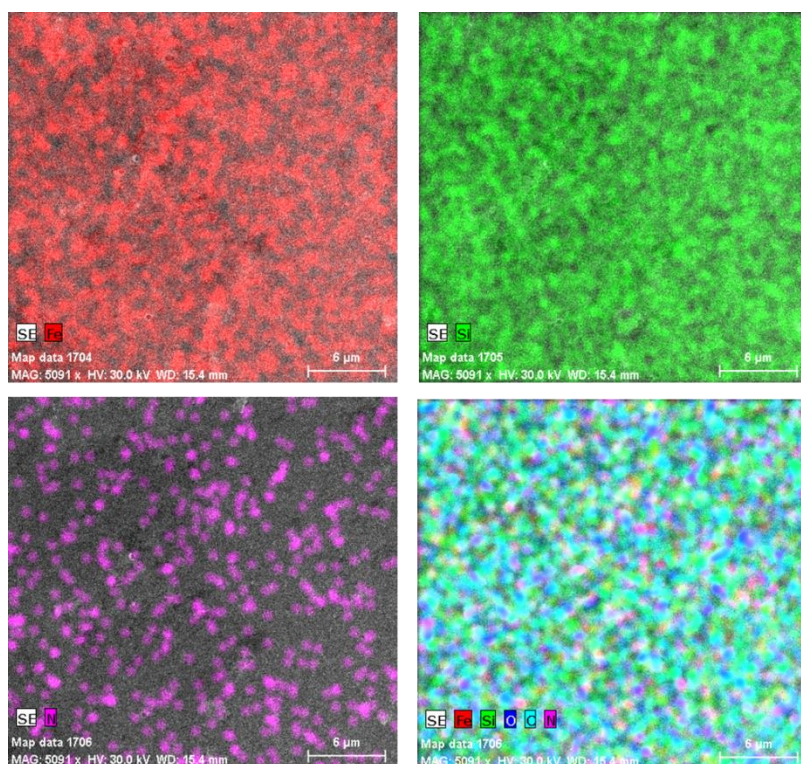


Figura 52. Imaginile EDX pentru filmele depuse cu Mag-CSg-ST

4.2.2.4. SEM

Imaginile SEM ale tuturor celor patru loturi au arătat că, în funcție de natura comonomerului, particulele s-au asamblat diferit la scara micro (Figurile 53 și 54) în acord cu valorile obținute pentru unghiul de udare. Din moment ce, cele patru tipuri de copolimeri sintetizați pot produce compozite cu configurații de suprafață diverse, disponibilitatea grupărilor care sunt capabile să se cupleze cu silan este diferită pentru fiecare specie de particule.

Particulele compozite preparate cu CS grefat cu ST / EGDMA prezintă cel mai mare unghi de umectare. Rezultatul este explicat atât prin prezența catenei laterale hidrofobe introduse prin grefare cât și prin morfologia filmului, după cum arată imaginea SEM. Lotul prezintă agregate cu lanțurile interconectate, care sunt mai groase decât cele formate pentru celelalte trei tipuri de filme hibride și se extind de la suprafață.

Imaginea SEM a filmului hibrid obținut cu particulele compozite ce conțin HA este în concordanță cu unghiul de udare mic, deoarece prezintă structuri la scară micro-fine de stabilire pe suprafața plană. Mai mult decât atât, imaginea în detaliu prezintă, de asemenea, agregate la scară nano. Aceste rezultate arată că metoda este versatilă: varierea compoziția particulelor poate produce suprafețe cu diferite grade de hidrofobicitate.

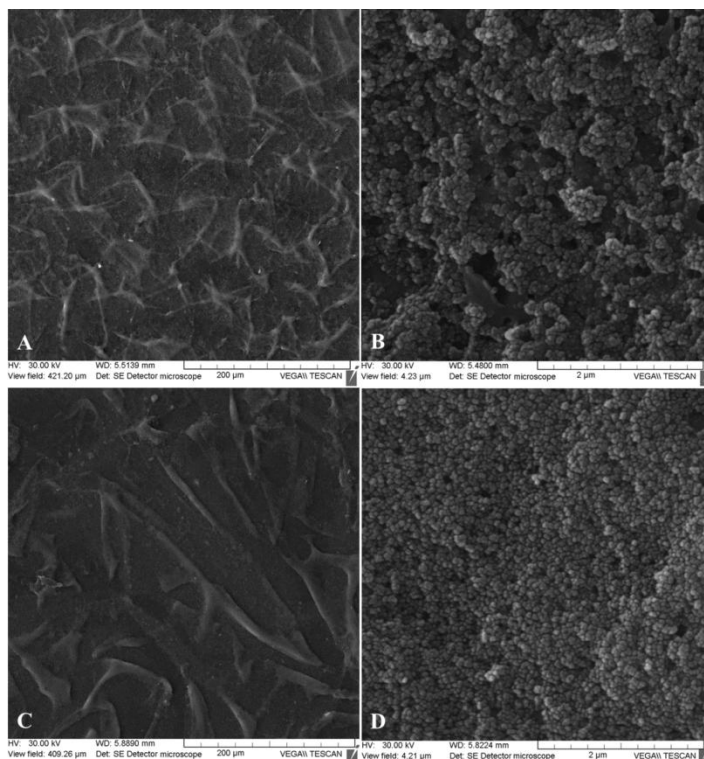


Figura 53. Imagini SEM ale acoperirilor hibride preparate cu: particule compozite Mag-CSg-HA (A și B) și Mag-CSg-BA (C și D).

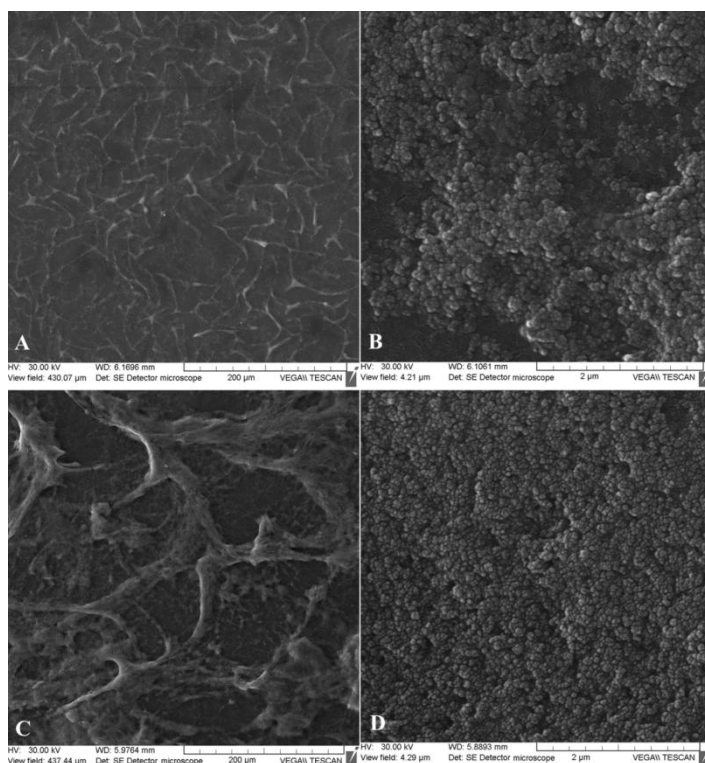


Figura 54. Imagini SEM ale acoperirilor hibride preparate cu: particule compozite Mag-CSg-BMA (A și B) și Mag-CSg-ST (C și D).

Imaginile SEM ale acoperirii obținute cu cea mai bună formulare, pe baza parametrilor optimi de depunere, folosind particulele compozite preparate cu copolimerul ST/EGDMA arată o rugozitate ierarhică a suprafeței. Cuplarea cu silan a condus la asamblarea de particule la microscara în agregate-lanț care se întrepătrund și păstrează caracteristicile la scară nano (Figura 58A-C). Imaginile obținute în plan înclinat și imaginile secțiunilor transversale (Figura 58D-F) sunt dovezi pentru existența proeminențelor suprafeței. Grosimea stratului măsurată într-un loc înalt este de aproximativ 13,6 μm . Morfologia evidențiată este în acord cu valoarea mare obținută pentru unghiul de udare ($140,1^\circ$). Acoperirile hibride pot fi utilizate în obținerea unei hidrofobicități ridicate și eventual, în aplicații în care este necesară obținerea unor suprafețe antiîngheț.

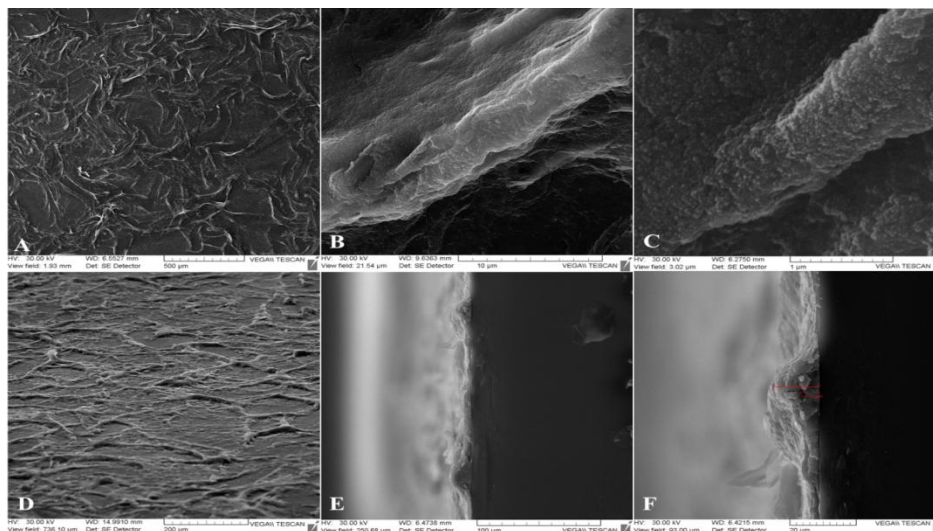


Figura 58. Imagini SEM ale acoperirii CS+Si/Mag-CSg-ST+Si depusă cu aerograful; **A, B, C.** vederi perpendiculare pe suprafață, cu detaliu; **D.** vedere înclinată; **E și F.** vederi în secțiune cu detaliu

4.2.3. Performanțele de neaderare a gheții pentru filmele compozite

Cele trei componente au fost depuse pe lamele de sticlă cu ajutorul aerografului (AB) și tratate prin încălzire având în vedere toți parametrii optimizați pentru a obține valoarea maximă a unghiului de udare, prezentată anterior.

În Figura 59 sunt prezentate imaginile filmelor hibride obținute cu particulele compozite Mag-CSg-ST în timpul testării la ceață simulată la temperaturi scăzute. Probabilitatea estimată de formare a gheții este destul de mare.



Figura 59. Fotografie a filmelor hibride în timpul testului cu ceață simulată și probabilitatea estimată de formare a gheții (64% umiditate, -18°C)

În Figura 61 este prezentată fotografia filmelor și probabilitatea estimată de formare a gheții în timpul testării la ploaie simulată la temperaturi scăzute.



Figura 61. Fotografie a filmelor hibride în timpul testului cu ploaie înghețată simulată (stropire, -18°C)
Probabilitatea estimată de formare a gheții scade față de metoda în ceață.

5. Particule compozite de Mag-DAGG-Cell. Preparare, caracterizare și evaluare ca biocatalizatori

În ultimele trei decenii, cererea crescândă de resurse regenerabile de energie a dus la dezvoltarea tehnologiilor de biocarburanți bazate pe utilizarea materialelor naturale. Eforturile de cercetare în vederea transformării biomasei în combustibil alternativ au evoluat în două direcții principale: producția de biomotorină și bioetanol.

În acest capitol ne propunem realizarea și caracterizarea unor noi tipuri de catalizatori enzimatici pe bază de gumă guar, magnetită și celuloze, cu posibile aplicații în domeniul valorificării biomasei lignocelulozice în biocombustibil.

5.1.2. Sinteza particulelor compozite de Mag-DAGG

Sinteza particulelor compozite de Mag-DAGG a avut loc în mai multe etape:

- ✚ Sinteza magnetitei prin coprecipitare;
- ✚ Purificarea gumei guar;
- ✚ Sinteza GG cu grupări aldehydice prin oxidare;
- ✚ Sinteza compozitelor magnetice de DAGG prin reticulare cu epichlorhidrină.

5.2.1.1. Purificarea gumei guar

GG comercială se purifică pentru îndepărtarea fracțiilor insolubile precum și a contaminanților de zahăr și proteine (Dodi și colab., 2016), în vederea obținerii unor produși bine

caracterizați în sintezele următoare, cu randamente ridicate. Purificarea s-a efectuat cu ajutorul extracției Soxlet, urmată de dizolvări repetate, precipitare și centrifugare. Randamentul de purificare a fost mare (~86%).

5.2.1.2. Sinteza și caracterizarea particulelor compozite de Mag-DAGG

Oxidarea cu NaIO_4 conduce la modificarea grupărilor diolice din unitățile monozaharidice ale GG și formarea grupărilor aldehydice în coloane ce conțin polimeri (Wu și colab., 2010). Gradul de oxidare în funcție de timp, pe parcursul reacției este prezentat în Figura 67. Reacția de oxidare este relativ rapidă la început, apoi viteza de reacție scade exponențial. Se observă că gradul de oxidare (sau formarea aldehidei) este de peste 80% după 8 ore. Se observă, de asemenea, că 50% din GG este oxidată la DAGG în primele 4 h de reacție. Aceste rezultate indică faptul că oxidarea pe bază de periodat conduce la formarea de grupări aldehydă în GG, formând astfel DAGG (Ragothaman și colab., 2014; Gomez și colab., 2007; Wu și colab., 2010).

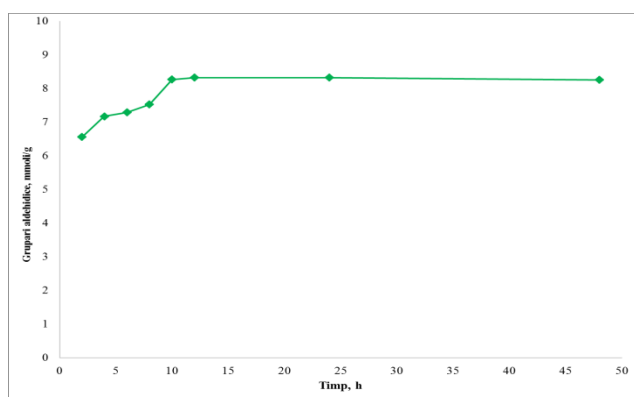


Figura 67. Gradul de oxidare al GG în funcție de timp

Studiind procesul de oxidare, s-a observat creșterea semnificativă a grupărilor aldehydice odată cu creșterea cantității de periodat de sodiu, fapt susținut de analiza FTIR și de raportările din literatură (Sun și colab., 2015).

5.2.1.2.1. Analize ^1H -RMN

Spectrele RMN ^1H pentru loturile DAGG3, DAGG6 și DAGG7 sunt prezentate în Figura 68 A, B și C.

Spectrele ^1H RMN ale loturilor de gumă oxidată prezintă o mică rezonanță la 9,30 ppm indicând faptul că grupările carbonil sunt prezente după oxidare dar nu toți protonii aldehydici rămân liberi. Apariția unei noi regiuni de semnale de la 4,5 la 5,0 este atribuită protonilor hemiacetalici formați la grupele aldehydice și hidroxil vecine (Gomez și colab., 2007)

confirmând faptul că are loc și ruperea gumei dacă timpul de reacție este mai mare de 12 ore. Suprafața picului de la 1,15 ppm se atribuie grupării metil (Wu și colab., 2010).

Analizele RMN ne indică faptul ca lotul DAGG7 poate fi considerat optim deoarece se păstrează structura de polimer dar în același timp prezintă suficiente grupări aldehydice (7,52 mmoli grupe aldehydice/g GG) necesare în sintezele următoare.

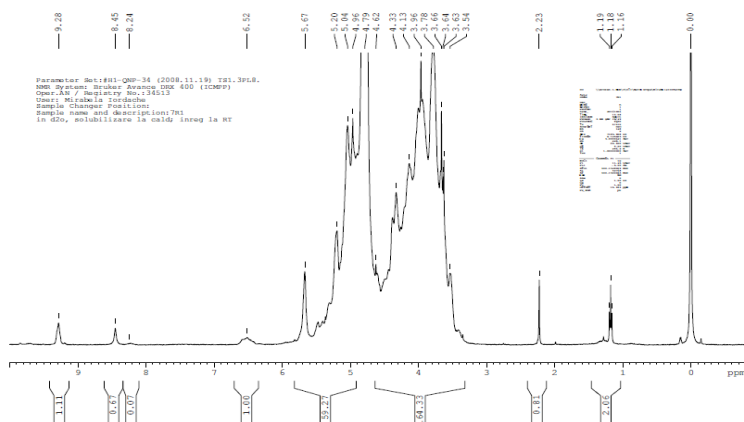


Figura 68. Spectrele ¹H RMN pentru lotul DAGG7

5.2.1.2.2. Analize FTIR

Spectroscopia cu infraroșu a fost utilizată pentru identificarea grupărilor funcționale din compuși. GG și celelalte loturi au fost analizate prin spectroscopie în infraroșu pentru a vedea dacă reacția de oxidare a avut loc și regăsim picul specific grupării aldehydice. Spectrele IR comparative pentru GG și DAGG7 sunt prezentate în Figura 69.

După procesul de oxidare cu periodat, GG modificată prezintă benzi caracteristice la 1630 cm⁻¹ confirmând formarea grupării -CH=O în locul grupării -OH, la 1026 cm⁻¹ pentru legături de tip C-O-C și la 884 cm⁻¹ pentru legături de tip C-H. Intensitatea scăzută observată, în pofida oxidării de 80%, poate fi datorată de formării legăturilor hemiacetal și / sau legăturilor de hidratare între grupările aldehydice și hidroxil (Kim și colab., 2008; Wu et al., 2010). Trebuie remarcat faptul că, aceste reacții sunt reversibile. Aceste rezultate confirmă formarea grupărilor aldehydice în GG.

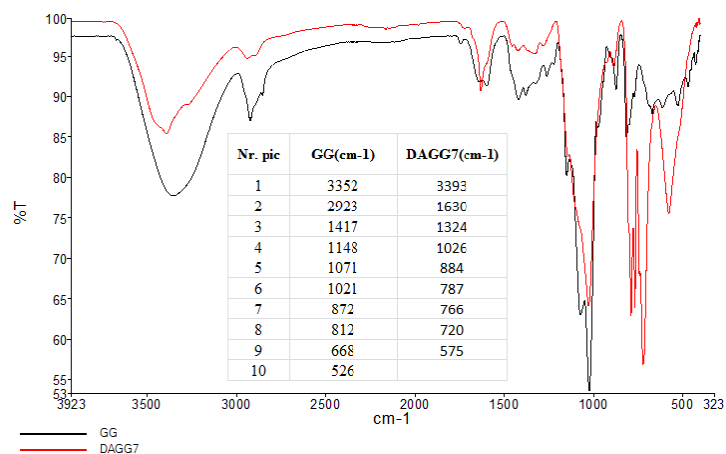
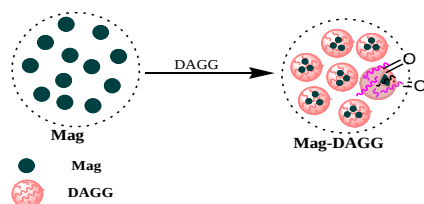


Figura 69. Spectrele IR ale GG și DAGG7

5.2.1.3. Sinteza și caracterizarea particulelor compozite de Mag-DAGG

Particulele compozite de Mag-DAGG se obțin folosind epichelorhidrina (sau clorometiloxiranul) ca agent de reticulare. Agentul mono-funcțional reticulat este utilizat pentru a forma legături covalente cu atomii de carbon legați la grupele hidroxil ale gumei guar (asociate cu ruperea inelului epoxidic și eliberarea unui atom de clor) pe suprafața magnetitei. Mecanismul de reacție este prezentat în Schema 9.



Schema 9. Sinteza compozitelor magnetice Mag-DAGG

5.2.1.3.1. Analize TEM

Mărimea medie a particulelor de magnetită a fost determinată utilizând microscopia electronică de transmisie. Micrografiile particulelor pentru loturile Mag-DAGG4, Mag-DAGG5, Mag-DAGG6 și Mag-DAGG7 sunt date în Figura 70 A, B, C și D. În fiecare caz particulele au dimensiuni nanometrice cu diametrele între 10 și 12 nm. Având în vedere că le vom folosi drept materiale suport, dimensiunile atât de mici conduc la imobilizarea mai multor enzime din moment ce au suprafața specifică mai mare (Zang și colab., 2014).

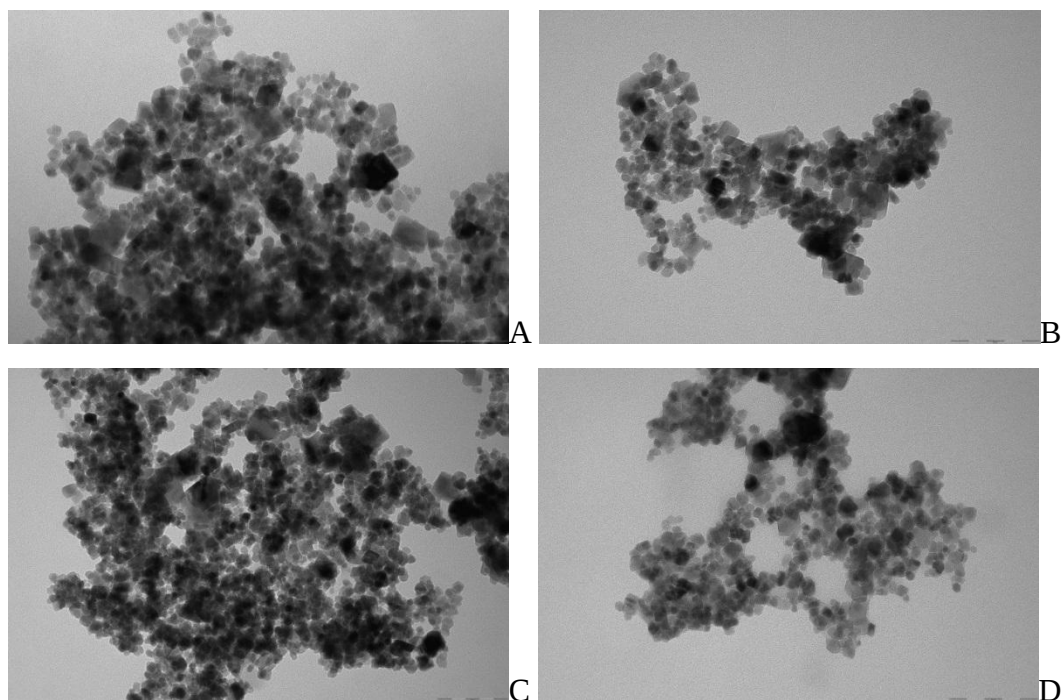


Figura 70. Micrografele TEM pentru loturile Mag-DAGG4 (A), Mag-DAGG5 (B), Mag-DAGG6 (C) și Mag-DAGG7 (D)

5.2.1.3.2. Analize XRD

Toate picurile evidențiate în spectrele XRD au fost analizate și indexate iar rezultatele au fost în acord cu JCPDS 65-3107 din baza de date a JCPDS-ICDD 2005 și sunt prezentate în Figura 71.

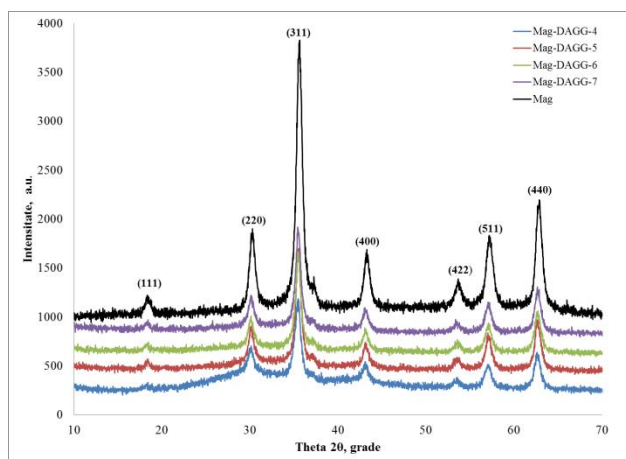


Figura 71. Spectrele XRD pentru loturile Mag-DAGG4, Mag-DAGG5, Mag-DAGG6 și Mag-DAGG7

Mărimea cristalitelor a fost calculată cu Ec. (5) utilizând cel mai mare pic de reflecție (311), iar rezultatele sunt în bună concordanță cu cele estimate din TEM și anume 8,72 nm pentru Mag-DAGG; 10,25 nm pentru Mag-DAGG5; 9,68 nm pentru MagDAGG6 și 10,38 nm

pentru Mag-DAGG7. Prin urmare, deși acoperite cu DAGG, nanoparticulele rămân în continuare cu structura cristalină caracteristică magnetitei fără schimbări de fază.

5.2.1.3.4. Analize termogravimetrice TGA

Analiza termogravimetrică dezvăluie în principal două zone distincte de pierdere de masă ceea ce evidențiază prezența gumei reticulate pe magnetită. Pierdere inițială de masă se află în intervalul 25-150 °C și este datorată urmelor de umiditate prezente în probă. Proba începe să se descompună la 246 °C până la 596,74 °C.

Tabelul 37. Analize termogravimetrice

Probă	Etapă	T _{pic} , °C	Masă, %
Magnetită	I	56	2,67
	II	288	1,48
	III	862	3,60
GGp	I	76	8,54
	II	303	69,72
	I	58,07	0,6217
4	II	246,23	2,9892
	III	318,52	1,2202
	I	51,56	0,2724
5	II	149,14	2,42
	III	247,58	4,9206
	IV	374,62	2,0838
6	I	67,09	0,85
	II	249,59	3,75
	III	333,85	1,44
7	I	67,5	0,7955
	II	246,91	5,5079
	III	368,29	1,9748
	IV	596,74	1,1033

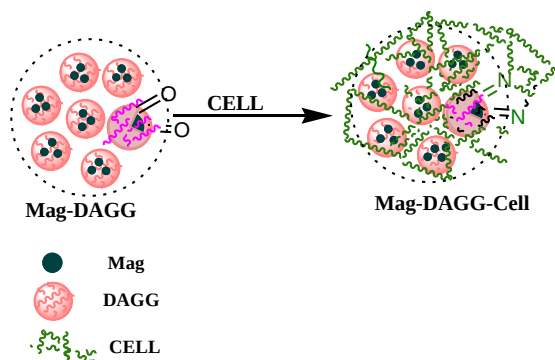
Rămâne 95% din masa reziduală pentru Mag-DAGG4; 90 % pentru Mag-DAGG5; 94 % pentru Mag-DAGG6 și 90 % pentru Mag-DAGG7, ceea ce demonstrează că particulele compozite obținute sunt foarte stabile termic datorită prezenței magnetitei din componența acestora.

Examinarea rezultatelor din analiza termogravimetrică au arătat că loturile Mag-DAGG5 și Mag-DAGG7 au în componența lor cea mai mare cantitate de DAGG reticulată, adică au disponibile cele mai multe locuri de legare ale celulozei, ceea ce le face utile în etapa următoare de imobilizare.

5.2.2. Proprietățile celulei imobilizate pe Mag-DAGG

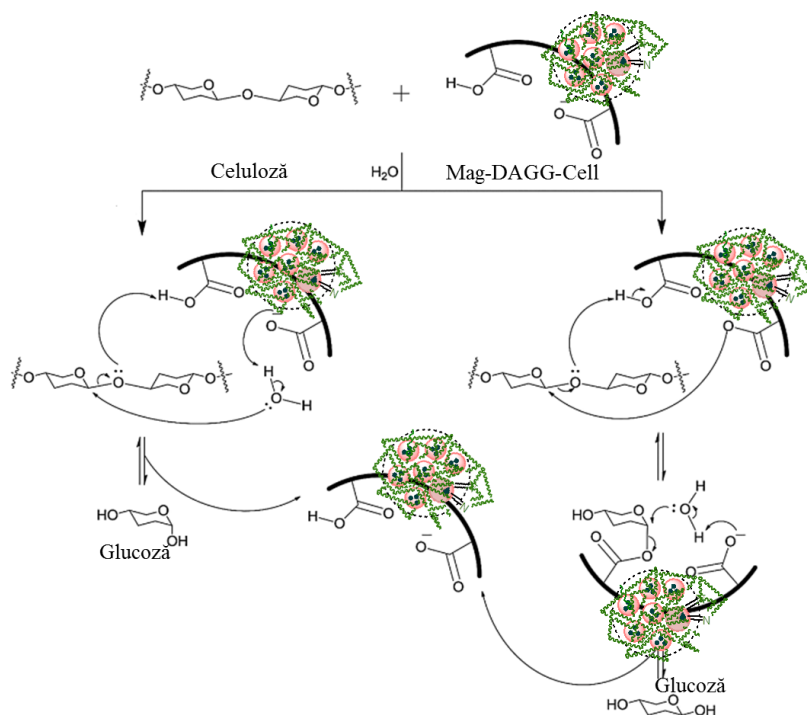
Mag-DAGG reticulează enzima prin formarea unei legături covalente iminice stabile între grupările amino ale celulei și cele aldehydice din guma guar oxidată printr-o reacție de condensare având ca produși Mag-DAGG-Cell (Schema 10). Eficiența de reticulare a enzimei pe particulele compozite a fost estimată analizând excesul de celulază din supernatant. Acesta fiind supus reacției de hidroliză cu CMC rezultând glucoza care a fost determinată spectrofotometric. Rezultatele au arătat că 45 % din cantitatea de celulază s-a reticulat pe Mag-DAGG5 adică 118 mg/g și doar 15 % pe Mag-DAGG7 adică 60 mg/g, rezultate mai bune față de majoritatea studiilor din literatură ce folosesc materiale suport asemănătoare (Zang și colab., 2014; Dinçer și Telefoncu, 2007).

În reacția de hidroliză compozitele magnetice de Mag-DAGG5-Cell au demonstrat că și-au păstrat activitatea catalitică fără diferențe majore față de celulaza liberă pe când compozitele magnetice Mag-DAGG7-Cell au avut o activitate îmbunătățită față de celulaza liberă chiar dacă gradul de reticulare a enzimei pe suport a fost mai mic. Activitatea celulei libere a fost 6,38 IU/mg, activitatea celulei imobilizate pe suportul Mag-DAGG5 a fost 6,66 IU/mg iar activitatea celulei imobilizate pe suportul Mag-DAGG7 a fost 13,7 IU/mg.



Schema 10. Imobilizarea celulei pe compozitele magnetice Mag-DAGG

Mecanismul de acțiune enzimatică a Mag-DAGG-Cell asupra CMC-ului este prezentat în Schema 11.



Schema 11. Mecanismul de acțiune a Mag-DAGG-Cell asupra CMC-ului

În lucrările viitoare urmează a fi prezentate studiile privind parametrii cinetici, stabilitatea termică și reutilizarea acestor materiale în reacția de hidroliză.

CONCLUZII GENERALE

Această lucrare aduce contribuții originale în domeniul preparării compozitelor magnetice pe bază de polimeri naturali și sintetici. Astfel:

- ✓ Teza de doctorat prezintă obținerea micro- și nano- particulelor compozite pe bază de polimeri naturali și magnetită funcționalizată cu diferiți acilați, cu stiren sau cu enzime care au îndeplinit mai multe condiții printre care: să fie ușor de sintetizat, să fie ecologice, să aibă preț de cost scăzut și să fie reutilizabile datorită proprietăților acestora de regenerare ușoară prin separare magnetică.
- ✓ A fost demonstrat de asemenea, potențialul acestor sisteme de a fi utilizate în aplicații legate de tratarea apelor reziduale, separarea lor se face relativ ușor utilizând câmpuri magnetice, în obținerea unor suprafețe hidrofobe sau obținerea unor biocatalizatori.
- ✓ Polizaharidele au contribuit la proprietățile biologice și fizico-chimice remarcabile ale materialelor, polimerii sintetici au stabilizat chitosanul funcționalizat în rețeaua

polimerică iar magnetita a făcut posibilă separarea și reutilizarea materialelor printr-o metodă ușoară și ieftină folosindu-ne de proprietățile acesteia.

În vederea îndeplinirii obiectivului tezei s-au adaptat și elaborat metode de sinteză și de caracterizare fizico-chimică, mecanică și biologică a particulelor compozite și a filmelor polimerice în conformitate cu metodele și teoriile existente în literatura de specialitate.

- ✓ S-au sintetizat și caracterizat 3 tipuri de materiale compozite cu proprietăți adsorbante. Particulele compozite au fost obținute în trei etape distincte: nanoparticulele de magnetită au fost produse prin coprecipitare dintr-o soluție alcalină și caracterizate folosind TEM, XRD și VSM; chitosanul modificat cu grupări vinil pe suprafață a fost sintetizat prin cuplarea GMA în soluție apoasă acidă și caracterizat folosind FTIR și RMN; particulele compozite de chitosan-magnetită grefate cu alchil acilați și anume, chitosan-magnetită grefate cu HA, chitosan-magnetită grefate cu BMA și chitosan-magnetită grefate cu BA și reticulate cu EGDMA au fost sintetizate prin polimerizarea radicalică a CSg și caracterizate utilizând TEM, SEM, XRD, VSM și FTIR;
- ✓ Aceste 3 materiale au fost utilizate cu succes pentru adsorbția ionilor de Ni (II) din soluții apoase simulate, determinându-se parametrii optimi pentru procesul de adsorbție;
- ✓ Capacitatea de adsorbție a variat în următoarea ordine: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CSg-HA} > \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CSg-BA} > \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CSg-BMA}$;
- ✓ Analiza cinetică arată că procesul de adsorbție a ionilor de Ni (II) pe particulele compozite magnetice de chitosan grefat cu alchil acrilat este unul complex, începând cu o perioadă rapidă descrisă de modelul pseudo-ordin I și urmată de o etapă lentă care se potrivește modelului pseudo-ordin II;
- ✓ Izotermele de adsorbție pentru sorbția ionilor metalici pe particulele magnetice compozite au fost determinate și modelate folosind ecuațiile Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich. Rezultatele testelor la echilibru au indicat că izoterma Freundlich descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionului de Ni (II). Procesul de adsorbție s-a dovedit a fi exoterm și caracterizat printr-o sorbție fizică;
- ✓ Experimentele de desorbție efectuate prin utilizarea unei soluții de HCl diluate a arătat că materialele încărcate ar putea fi ușor regenerate și reutilizate în cinci cicluri, fără pierderi semnificative în capacitatea de adsorbție;

- ✓ S-a propus și optimizat sinteza a patru tipuri de particule compozite magnetice de chitosan grefate cu acilați sau stiren cu dimensiuni în intervalul 200-400 μm și o magnetizare de saturație de la 38 la 59 emu/g;
- ✓ S-au preparat acoperiri hibride ce conțin particule compozite, CS ca liant polimeric și hexadecilmetoxisilan hidrolizat ca agent de reticulare. Formularea de acoperire, metoda de depunere și structura au fost optimizate;
- ✓ Metoda optima de obținere a filmelor hibride este în sistem bi-component, strat-cu-strat, depunere cu aerograf;
- ✓ Morfologia filmelor arată o suprafață rugoasă, cu agregate de dimensiune micrometrică care păstrează formațiuni nanometrice;
- ✓ Asamblarea este datorată punților covalente sau/și de hidrogen introduse de agentul de cuplare;
- ✓ Particulele preparate cu copolimerul ST/EGDMA au avut cel mai mare unghi de udare ($\sim 140^\circ$);
- ✓ Formularea de acoperire hibridă nou dezvoltată utilizează materii prime ecologice, este ușor de aplicat prin pulverizare și are aderență bună la suport. Mai mult decât atât, aceasta poate asigura proprietăți de ecranare electromagnetică pentru aplicații specifice;
- ✓ Dovada existenței rugozității ierarhice din SEM întărește ipoteza de a utiliza aceste materiale în aplicații de respingere a formării de gheață, fapt confirmat și de testările efectuate;
- ✓ S-a propus și optimizat o metodă de sinteză a 2 tipuri de particule compozite magnetice de gumă guar cu grupări dialdehidice folosind ca agent de oxidare, periodatul de sodiu și ca agent de reticulare, epiclorhidrina;
- ✓ Particulele compozite au fost modificate cu succes în reacția de condensare formând legături iminice cu celuloza. Formularea de acoperire și metoda de imobilizare au fost optimizate;
- ✓ Imobilizarea celulozei pe compozitele magnetice Mag-DAGG5 a fost 118 mg/g iar activitatea catalitică de 6,66 IU/mg, rezultate mult îmbunătățite față de alte studii din literatura de specialitate;
- ✓ Dovada activității catalitice îmbunătățite face ca aceste materiale compozite să fie utilizate drept biocatalizatori.

Această teză de doctorat descrie o nouă abordare care combină proprietățile inițiale ale polizaharidelor și magnetitei cu cele obținute prin modificarea/funcționarea chimică în dezvoltarea compozitelor magnetice care pot fi utilizate în diverse aplicații. Metodele utilizate arată rezultate promițătoare în condiții diferite, păstrând în același timp proprietățile naturale ale sistemului. Rezultatele prezentate în această lucrare indică un potențial aplicativ semnificativ în diferite domenii, datorită proprietăților îmbunătățite ale materialelor obținute prin funcționalizare.

Teza contribuie la cunoașterea generală în domeniul compozitelor magnetice și descoperirile sale deschid oportunități pentru cercetări viitoare în obținerea materialelor care pot fi utilizate ca adsorbanti sau biocatalizatori.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

Lucrări pulicate în reviste cotate ISI:

Iordache, M.L. Dodi, G. Hritcu, D. Draganescu, D. Chiscan, O. Popa, M.I. (2016) Magnetic chitosan grafted (alkyl acrylate) composite particles: Synthesis, characterization and evaluation as adsorbents, *Arabian Journal of Chemistry*, xxx, xxx–xxx.

Hritcu, D. Dodi, G. **Iordache, M.L.** Draganescu, D. Sava, E. Popa M.I. (2016) Novel hybrid coatings with controlled wettability by compositenanoparticle aggregation, *Applied Surface Science*, 387, 332–340

Comunicări orale:

L.M. Iordache, G. Dodi, D. Hritcu, D. Draganescu, M. I. Popa, “Comparative adsorbtion studies of Ni (II) ions on magnetic-chitosan grafted (alkyl acrylate) composite particles” *11th International Conference CONSTRUCTIVE AND TECHNOLOGICAL DESIGN OPTIMIZATION IN THE MACHINES BUILDING FIELD OPROTEH – 2015 Bacău, June 4th – 6th, 2015.*

D. Hritcu, G. Dodi, **L.M. Iordache**, D. Draganescu, M. I. Popa, “Magnetic chitosan-g-acrylate/styrene composites for hybrid coatings with nanostructured morfology” *20th Anniversary YUCOMAT Conference – 2015 Herceg Novi, Montenegro, August 31 – September 4.*

Mirabela L. Iordache, Doina Hritcu, Gianina Dodi, Dan Draganescu, Marcel I. Popa “Preparation of hybrid coatings with controlled wettability: process parameter study” *INTERNATIONAL CONFERENCE CHIMIA 2016 “NEW TRENDS IN APPLIED CHEMISTRY”, May 26 – 28, 2016 Constanța.*

Postere

Gianina Dodi, **Mirabela L. Iordache**, Doina Hritcu, Dan Draganescu, Marcel Ionel Popa, "Polymeric Hybrid film composite with tailored properties" ZAI - A XXV-a sesiune de comunicări științifice "Progrese în știința compușilor organici și macromoleculari" - 2015, 24 - 26 septembrie, Iași – România.

Gianina Dodi, Doina Hritcu, Dan Draganescu, Vlad Carlescu, **Mirabela L. Iordache**, Marcel I. Popa, "Development of polymer hybrid composite films with tunable wettability by surface modifications" 12th International Conference of Applied Sciences, Bacau, 2 – 4 iunie 2016.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Chen, A.H. Chen, S.M. (2009) *Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans*. J. Hazard. Mater. 172, 1111–1121.

Chen, Y. Sajjadi, S. (2009) *Particle formation and growth in ab initio emulsifier-free emulsion polymerization under monomer-starved conditions*. Polymer 50, 357–365.

Dinçer, A. Telefoncu, A. (2007) *Improving the stability of cellulase by immobilization on modified polyvinyl alcohol coated chitosan beads*, J. Mol. Catal. B–Enzym. 45, 10–14.

Dinu, M.V. Dragan, E.S. (2010) *Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: kinetics and isotherms*. Chem. Eng. J. 160, 157–163.

Dodi, G. (2012) *Functionalized polymeric supports with potential applications* – teză de doctorat, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Iași.

Dodi, G. Hritcu, D. Draganescu, D. Popa, M.I. (2015) *Iron oxide nanoparticles for magnetically assisted patterned coatings* J. Magnetism Magnetic Materials, 388: 49-58.

Dodi, G. Hritcu, D. Popa, M.I. (2011) *CARBOXYMETHYLATION OF GUAR GUM: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION*, Cellul. Chem. Technol. 45 (3–4), 171–176.

Dodi, G. Pala, A.. Barbu, E. Peptanariu, D. Hritcu, D. Popa, M.I. Tamba, B. (2016) *Carboxymethyl guar gum nanoparticles for drug delivery applications: Preparation and preliminary in-vitro investigations*. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. 63: 628-36.

Durdureanu-Angheluta, A. Dascalu, A. Fifere, A. Coroaba, A. Pricop, L. Chiriac, H. Tura, V. Pinteala, M. Simionescu, B.C. (2012) *Progress in the synthesis and characterization of magnetite nanoparticles with amino groups on the surface*. J. Magn. Mater. 324, 1679–1689.

El-Fadl, F.I.A. El-Mohdy, H.L.A. (2015) *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by radiation-induced chitosan/(acrylamidoglycolic acid-co-acrylic acid) magnetic nanopolymer*. Polym. Eng. Sci. 55, 1441–1449.

Hritcu, D. Dodi, G. Iordache, M.L. Draganescu, D. Sava, E. Popa M.I. (2016) *Novel hybrid coatings with controlled wettability by composite nanoparticle aggregation*. Applied Surface Science 387: 332–340.

- Hritcu, D. Dodi, G. Silion, M. Popa, N. Popa, M.I. (2011) *Composite magnetic chitosan microspheres: In situ preparation and characterization*, Polymer B. 67-1, 177–186.
- Hritcu, D. Humelnicu, D. Dodi, G. Popa, M.I. (2012) *Magnetic chitosan composite particles: evaluation of thorium and uranyl ion adsorption from aqueous solutions*, Carbohydr Polym. 87, 1185–91.
- Hrițcu, D. Dodi, G. Popa, M.I. (2014) *Iron Oxide Magnetic Composite Adsorbents for Heavy Metal Pollutant Removal*, Advanced Separations by Specialized Sorbents, 127–142.
- Iordache, L.M. Dodi, G. Hritcu, D. Draganescu D. Chiscan, O. Popa M.I. (2016) *Magnetic chitosan grafted (alkyl acrylate) composite particles: Synthesis, characterization and evaluation as adsorbents*. Arabian J. Chem. xxx, xxx–xxx.
- Kim, J. Lee, K. Hefferan, T. Currier, B. Yaszemski, M. Lu, L. (2008) *Synthesis and Evaluation of Novel Biodegradable Hydrogels Based on Poly(ethylene glycol) and Sebacic Acid as Tissue Engineering Scaffolds*, Biomacromolecules 9, 149–157.
- Konaganti, V.K. Kota, R. Patil, S. Madras, G. (2010) *Adsorption of anionic dyes on chitosan grafted poly(alkyl methacrylate)s*. Chem. Eng. J. 158, 393–401.
- Parmar, H. Smolkova, I.S. Kazantseva, N.E. Babayan, V. Smolka, P. Moučka, R. Vilcakova, J. Saha, P. (2015) *Size dependent heating efficiency of iron oxide single domain nanoparticles*. Proc. Eng. 102, 527–533.
- Pivarciova', L. Rosskopfova', O. Galambos', M. Rajec, P. (2014) *Sorption of nickel on chitosan*. J. Radioanal. Nucl. Chem. 300, 361–366.
- Wu, X. Ye, Y. Chen, Y. Ding, B. Cui, J. Jiang, B. (2010) *Selective oxidation and determination of the substitution pattern of hydroxypropyl guar gum*, Carbohydrate Polymers, 80, 1178–1182.
- Zang, L. Qiu, J. Wu, X. Zhang, W. Sakai, E. Wei, Y. (2014) *Preparation of Magnetic Chitosan Nanoparticles As Support for Cellulase Immobilization*, Ind. Eng. Chem. Res. 53, 3448–3454.