



ACADEMIA ROMANA
Institutul de Chimie Macromoleculara

"PETRU PONI"

Aleea Grigore Ghica Voda, nr. 41 A, 700487 Iasi, Romania
Tel.: 0232-217454; Fax: 0232-211299; e-mail: pponi@icmpp.ro

Denumirea Programului din PN III: Programul 4 - Cercetare fundamentala si de frontiera

Tip proiect: Proiecte de Cercetare Exploratorie

**CONTRACT DE FINANTARE
PENTRU EXECUTIE PROIECTE
NR. PCE 19/2021**

PN-III-P4-ID-PCE-2020-0476

RAPORT STIINTIFIC FINAL

**Extinderea limitelor celulozei spre fabricarea de membrane
conductoare de protoni superioare, pentru celulele de combustibil**

(EXCELLFUEL)



ETAPA DE EXECUTIE 1/2021

Sinteza si caracterizarea derivatilor pe baza de celuloza: matrice viitoare pentru incorporarea compusilor N-heterociclici

ETAPA DE EXECUTIE 2/2022

Fabricarea membranelor compozite hibride formate din matrice pe bază de celuloză și diferiți compuși N-heterociclici

ETAPA DE EXECUTIE 3/2023

Caracterizarea exhaustivă a proprietăților fizice a membranelor fabricate

Obiectivele prevazute pentru fiecare etapa de executie:

Toate activitatile de cercetare prevazute pentru fiecare etapa de executie au fost indeplinite integral (100%), conform descrierilor de mai jos:

Act. 1.1. Prepararea si caracterizarea de substraturi celulozice carboxilate prin metoda oxidarii cu TEMPO

Reactia de oxidare este o metoda frecvent adoptata pentru functionalizarea unitatii elementare de anhidroglucoza din celuloza datorita selectivitatii sale, randamentelor ridicate si procedurii simple. Cu toate acestea, obtinerea produsilor oxidati solubili in apa este inca un proces neelucidat pe deplin. Oxidarea catalitica a celulozei in prezenta nitroxi radicalilor stabili, cum ar fi 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO), a devenit in ultimii ani una dintre cele mai studiate si mai intrebuintate metode de introducere a gruparilor carboxilice in lanturile macromoleculare. Oxidarea celulozei mediata de radicalul TEMPO, are loc in conditii blande de reactie: mediul alcalin (pH situat in jurul valorii 10), solvent apa, temperatura camerei, presiune atmosferica, in prezenta de bromura de sodiu (NaBr) si hipoclorit de sodiu (NaClO). Oxidarea celulozei in prezenta sistemului TEMPO, NaClO, NaBr se desfasoara selectiv la atomul de carbon din pozitia 6, obtinandu-se 6-carboxiceluloza (**OxC**), continutul de grupari carboxilice fiind puternic influentat de timpul de reactie, cantitatea de NaClO utilizata, pH, temperatura etc. Atunci cand cantitatea de grupari carboxilice introduse este redusa (in general de pana la 0,59 mmoli/g celuloza) produsul isi pastreaza insolubilitatea in apa, in timp ce probele oxidate care au mai mult de 0,60 mmoli/g celuloza (grupari carboxilice) devin solubile in apa, **Figura 1**.

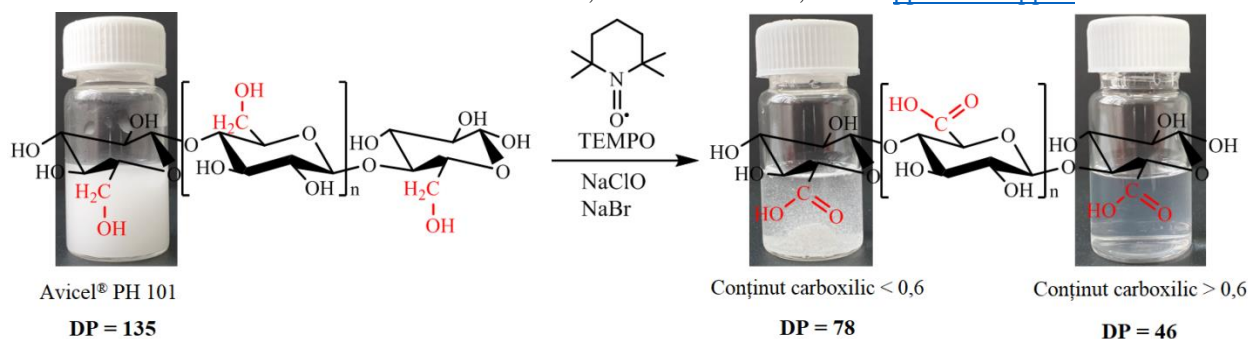


Figura 1. Schema reactiei de oxidare a celulozei in prezenta sistemului TEMPO, NaClO, NaBr

Oxidarea celulozei sub actiunea NaClO s-a realizat in medii apoase alcaline in prezenta radicalului TEMPO (0,5 - 4% moli in raport cu substratul) si a NaBr (5 - 30% moli in raport cu substratul) cu rol de catalizator. Am constatat ca factorii cheie care controleaza depolimerizarea celulozei regenerare sau mercerizate sunt: cantitatea de TEMPO introdusa, timpul de reactie si temperatura. Depolimerizarea celulozei in timpul reactiei de oxidare mediata de TEMPO a fost atribuita si hipocloritului de sodiu prezent in sistem, care provoaca scindari ale unitatii de glucoza in pozitiile 2, 3, formand grupari dialdehidice si dicarboxilice. Formarea gruparilor carbonil la C2 si C3 din unitatea de glucoza faciliteaza depolimerizarea celulozei prin fragmentarea β -alcoxi in mediu alcalin.

In **Tabelul 1** sunt prezentate randamentele, gradele de oxidare (DO), gradele de polimerizare (GP), potentialul zeta si pierderea in greutate pentru fractiile de celuloza oxidata. Dupa cum se poate observa din **Tabelul 1** si din **Figura 2**, in urma procesului de oxidare am putut izola trei fractii de celuloza: fractia 1 (**CM 1**) care reprezinta fractia de celuloza oxidata solubila in apa, fractia 2 (**CM 2**) care reprezinta fractia de celuloza oxidata partial solubila in apa (aceasta fractie se dizolva complet in apa la concentratii mai mici, in timp ce la concentratii mai mari solutia rezultata are un aspect usor opac) si fractia 3 (**CM 3**) care reprezinta fractia de celuloza oxidata, insolubila in apa. Fractia majoritara (aproximativ 2/3) este reprezentata de fractia 3 (insolubila in apa). De notat este si faptul ca masa pierduta din cantitatea initiala de proba luata in studiu, dupa un timp de oxidare de 24 de ore este destul de mica, intre 0,5 si 3%. Gradul de oxidare (DO) la atomul de carbon C6 al fractiei 1, este de 100% ceea ce ii confera o solubilitate ridicata in apa. In cazul fractiei 2, aceasta este oxidata intr-o proportie mare la atomul de carbon C6 (DO mai mare de 80%), facand-o, de asemenea, solubila in apa. Insa, fractia 3 obtinuta este oxidata doar partial la atomul C6, avand un DO de aproximativ 20%, ceea ce nu este suficient pentru a asigura solubilitatea in apa.

Tabelul 1. Randamente, grade de oxidare, grade de polimerizare, potentiale zeta si pierderea in greutate pentru diferite probe de celuloza oxidata.

Proba de celuloza	Randament, (%)	Gradul de oxidare, DO (%)	Gradul de polimerizare, GP	Potentialul zeta (ζ)	Pierderea in greutate (%)
CM	–	–	140	–	–
CM 1	13	100	45	-46	1±0,4
CM 2	20	84	66	-30	
CM 3	66	20	75	-	

Evaluarea procesului de oxidare cu ajutorul spectroscopiei de rezonanta magnetica nucleara

Spectrul ^{13}C -RMN al celulozei oxidate total (**CM 1**) (DO = 100%) prezinta valori maxime caracteristice atomilor de carbon din unitatea de anhidroglucoza dupa cum urmeaza: 71,84 ppm, 72,76 ppm si 74,18 ppm sunt

semnale atribuite atomilor de carbon **C2**, **C3** si respectiv **C5**. Valoarea maxima de la 80,79 ppm este atribuita atomului de carbon **C4**, in timp ce la 102,29 ppm se observa semnalul corespunzator atomului de carbon **C1**. Din spectrul ^{13}C -RMN lipseste semnalul corespunzator gruparii $\text{CH}_2\text{-OH}$, semnal observat de regula, in jurul a 60 ppm, in schimb un nou semnal intens poate fi detectat dupa reactia de oxidare la 174,91 ppm. Acest semnal confirma conversia completa a gruparii $\text{CH}_2\text{-OH}$ in grupari carboxilice. In **Figura 5** pot fi observate semnalele obtinute cu ajutorul spectroscopiei de rezonanta magnetica nucleara (^{13}C -RMN) al celulozei oxidate.

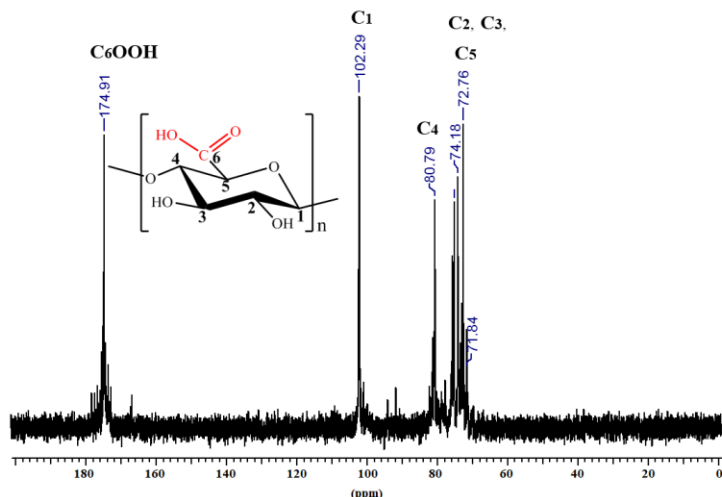


Figura 2. Spectrul ^{13}C -RMN (in D_2O) a probei de celuloza oxidata (**CM 1**, GO = 100%)

Evaluarea procesului de oxidare cu ajutorul spectroscopiei FTIR

In **Figura 3** sunt prezentate comparativ spectrele FTIR ale probelor de celuloza initiala (**CM**) si oxidata (**CM 1**, **CM 2** si **CM 3**). Analizand comparativ spectrele se observa ca in cazul probelor de celuloza oxidata (**CM 1**, **CM 2** si **CM 3**) principalele modificari apar in intervalul $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, banda de la $1612 - 1616 \text{ cm}^{-1}$ fiind atribuita ionilor carboxilat COO^- . Aceasta banda este total absenta in cazul probei martor de celuloza (**CM**), inasa in probele de celuloza oxidata aceasta creste proportional cu cresterea gradului de oxidare. In intervalul $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, corespunzator vibratiilor de valenta a grupelor hidroxilice, se observa o deplasare usoara a maximului de absorbtie de la 3360 cm^{-1} catre lungimi de unda mai mici ($3420 - 3430 \text{ cm}^{-1}$).

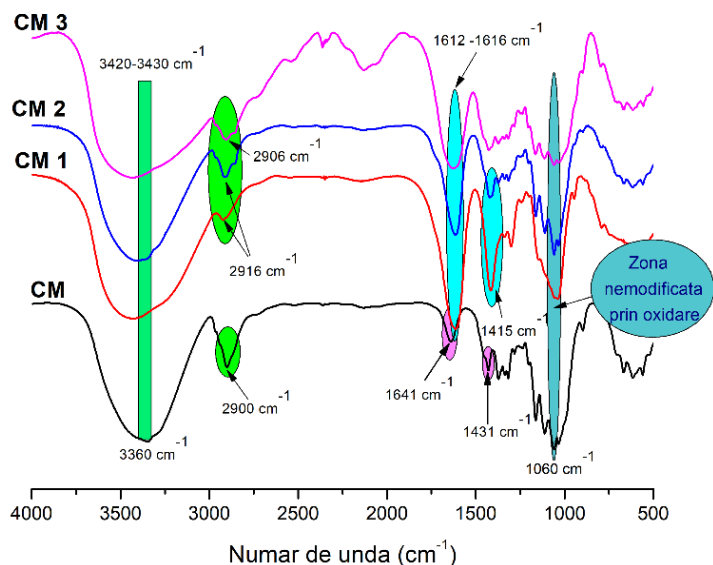


Figura 3. Spectrele FTIR ale probelor de celuloza neoxidata (CM) si ale probelor oxidate (CM 1, CM 2 si CM 3).

Act. 1.2. Prepararea de substraturi celulozice carboxilate prin functionalizarea sorturilor celulozice cu acid citric

Luand in considerare aspectele mentionate mai sus, aceasta activitate a avut drept scop prepararea de celuloza modificata cu acid citric (CA) pentru a obtine un continut ridicat de grupari carboxilice pe suprafata celulozei. Reactia chimica care are loc pe suprafata fibrilelor de celuloza este descrisa in **Figura 4**.

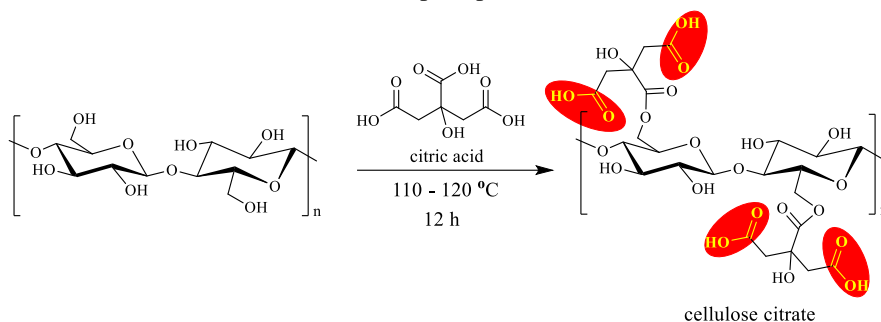


Figura 4. Reactia chimica dintre celuloza si acidul citric

Prepararea substraturilor celulozice carboxilate - modul de lucru

Pentru prepararea substraturilor celulozice carboxilate, drept sort celulozic a fost aleasa o proba de Cotton Linters. In acest sens, celuloza (Cotton Linters, ~ 30g) a fost dispersata in 300 mL apa distilata prin agitare riguroasa timp de 20 de minute. Peste dispersia obtinuta, s-au adaugat ~90 g de acid citric, agitarea continuand inca 30 de minute. Proba a fost tinuta la etuva aproximativ 15 ore, pana la evaporarea completa a solventului. Dupa efectuarea reactiei, proba a fost adusa la temperatura camerei, iar acidul citric rezidual a fost indepartat prin spalare cu apa distilata pana cand pH-ul a fost de aproximativ 7. Dupa indepartarea completa a acidului citric, celuloza astfel modificata a fost spalata cu alcool etilic si acetona. Pentru indepartarea urmelor de acid citric si impuritati, proba a fost purificata prin dializa si recuperata ulterior prin liofilizare. Succesul reactiei de preparare a substraturilor celulozice functionalizate cu acid citric a fost demonstrat utilizand spectroscopia FTIR, potential zeta si dimensiunea particulelor folosind tehnica DLC, difractometria cu raze X, detaliile fiind raporate in etapa 1.

Act. 1.3. Prepararea nanocelulozei din deseuri agricole

Tinand cont de faptul ca deseurile agricole reprezinta o resursa cu potential neutilizat, cu o disponibilitate globala ridicata si pret redus, ne-am gandit sa gasim o solutie pentru a reduce impactul asupra mediului generat de utilizarea lemnului pentru producerea de materiale celulozice. Astfel, am elaborat o metoda pentru prepararea nanocelulozei plecand de la deseuri vegetale.

Motivati de aceste aspecte, pentru aceasta activitate de cercetare, ne-am indreptat atentia spre prepararea de celuloza nanocristalina (CNC) plecand de la resturi vegetale din tulpini de canepa. Acest proces a cuprins in prima faza separarea celulozei de lignina si hemiceluloza din resturile vegetale, apoi celuloza obtinuta a fost supusa proceselor specifice de tratare in vederea obtinerii nanocelulozei. Obtinerea si caracterizarea nanocelulozei, poate avea un impact deosebit asupra cercetarilor pe care le vom intreprinde, fiind binecunoscute avantajele utilizarii nanocelulozei ca aditiv in materialele compozite, hidrogeluri, datorita proprietatilor remarcabile pe care acest compus le transmite materialelor finale.

Prepararea nanocelulozei din tulpini de canepa

Un lucru extrem de important de mentionat este ca, exista diferite metode de dezintegrare a celulozei microfibrilare in nanostructuri de celuloza, dintre care una este tratamentul mecanic. Totusi, acest proces presupune un consum de energie foarte mare si nu este foarte eficient in ceea ce priveste dezintegrarea. O metoda alternativa

este tratamentul chimic care ar putea rupe legaturile de hidrogen din fibrele de celuloza. Poate implica functionalizarea fibrelor de celuloza cu o sarcina de suprafata, care creeaza repulsie intre fibre, ducand in cele din urma la dezintegrarea lor sub forma de nanofibre de celuloza (CNF) sau celuloza nanocristalina, acestea din urma cunoscute si sub denumirea de nanocristale de celuloza (CNC). Tinand cont de aceste considerente, pentru prepararea celulozei nanocristaline din reziduuri vegetale s-au utilizat o serie de tratamente chimice. Astfel, pentru inceput tulpinile de canepa au fost supuse unui proces de uscare pentru cateva zile, ulterior fiind maruntite si pregatite pentru etapele urmatoare.



Procesul de extractie a nanocelulozei a constat din mai multe etape, prezentate in cele ce urmeaza:

Tratarea canepii cu etanol

20 g canepa uscata si maruntita a fost tratata cu 250 mL etanol pentru indepartarea substantelor mic moleculare, a colorantilor, practic curatarea materiei prime si utilizarea ei in urmatoarele procese chimice.

Tratarea canepii cu hidroxid de sodiu

Rolul hidroxidului de sodiu in aceasta etapa este acela de a indeparta hemiceluloza prezenta in materia prima. Practic proba uscata a fost introdusa intr-un balon, peste care s-au adaugat 250 mL NaOH, 4%. Procesul a avut loc la 80 °C, sub agitare continua, timp de 2 ore. La finalul tratamentului proba a fost spalata cu apa distilata pana la pH neutru, ulterior uscata in etuva la 60°C. Procesul a fost repetat pentru a avea siguranta indepartarii complete a hemicelulozei. In final, masa de substanta ramasa a fost de aproximativ 6 g.

Tratarea canepii cu hipoclorit de sodiu

Acest procedeu are rolul de a indeparta lignina din materia prima. Proba a fost supusa procesului de tratare cu hipoclorit de sodiu, 12%. Procedeu de indepartare a ligninei a avut loc la 80 °C, sub agitare continua, timp de 4 ore. Dupa primele minute s-a observat decolorarea probei, iar odata cu cresterea temperaturii la 80 °C, proba a devenit alba. La final, masa probei a fost de aproximativ 3 g.

Tratarea canepii cu apa oxigenata

Tratarea probei cu apa oxigenata are acelasi rol ca si tratamentul cu hipoclorit de sodiu, apa oxigenata fiind de asemenea un oxidant puternic. S-a preparat solutia de apa oxigenata 10%, iar 30 mL au fost adaugati peste cele 3 g de proba. Reactia s-a desfasurat pe parcursul a 120 minute, sub agitare continua, la 60°C. Pe parcursul celor 120 minute proba a devenit din ce in ce mai alba. La finalul tratamentului s-a obtinut o pasta alba care s-a filtrat si s-a uscat in etuva la 60°C. In urma tratamentului cu apa oxigenata nu s-a pierdut o cantitate mare de proba, aproximativ 0,4 g (de la 2,81 g la 2,38 g). In final s-au obtinut 2,3868 g celuloza.

Figura 5 descrie in detaliu tranzitia de la materie prima (tulpini de canepa), la celuloza in urma tratamentelor chimice.

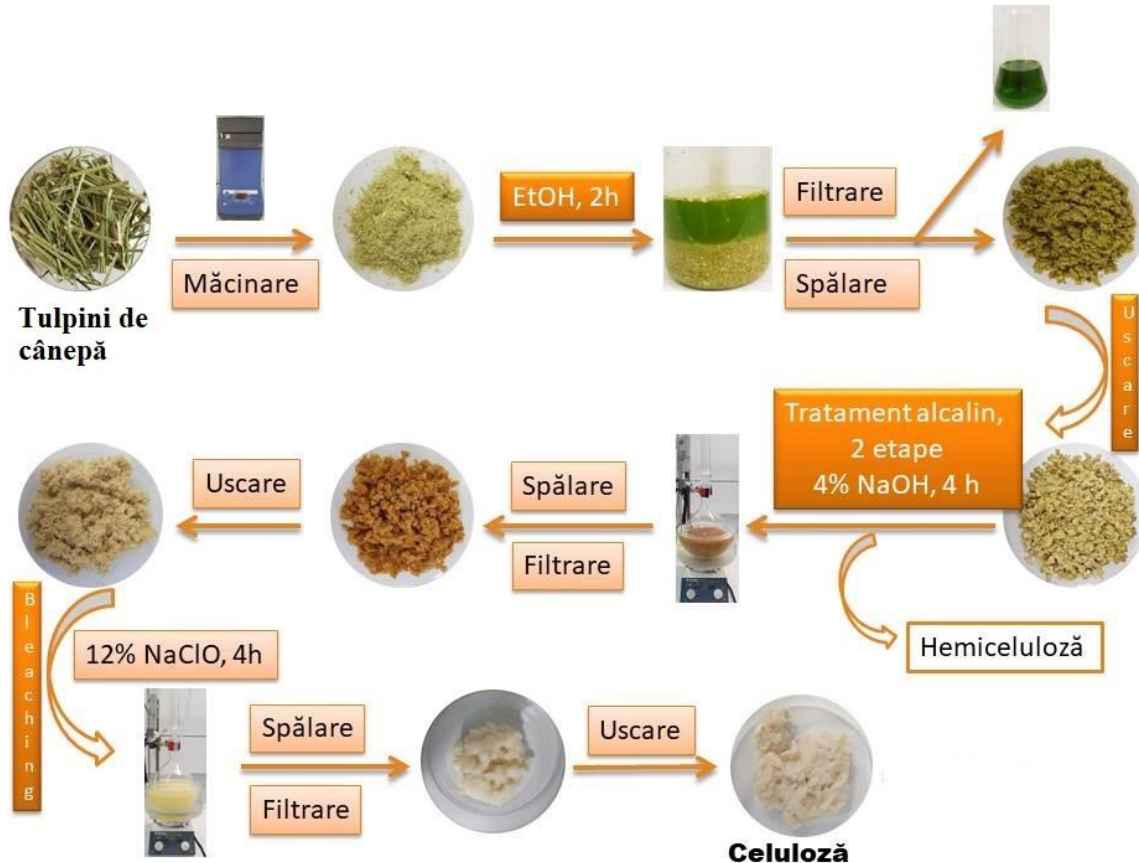


Figura 5. Sinteza nanocelulozei din materii prime vegetale, din tulpini de canepa

Act 2.1 - Fabricarea membranelor hibride realizate din celuloză carboxilată și compuși N-heterociclici

- **Prepararea de membrane hibride din celuloză carboxilată obținută prin metoda oxidării cu TEMPO și compuși N-heterociclici, combinate în diferite rapoarte molare**

Au fost preparate două soluții independente: prima soluție conține celuloza oxidată, **OxC** dizolvată în 30 mL apă deionizată, iar cea de-a doua conține compusul heterociclic, după cum urmează: imidazol, **IM** (dizolvat în 70 mL apă deionizată), 7-azaindol, **AI** (dizolvat într-un amestec de 3:5 g/g metanol/apă deionizată) sau 1-hidroxibenzotriazol, **HBT** (dizolvat într-un amestec 3:7 g/g de apă deionizată/acetonitril). Ambele soluții au fost agitate timp de 2 ore la temperatura camerei, apoi au fost aduse împreună, sub agitare pentru încă două ore la temperatura camerei. Soluțiile rezultate au fost precipitate cu etanol, precipitatele fiind colectate și uscate sub vid timp de 48 de ore.

- **Prepararea de membrane hibride din celuloză carboxilată obținută prin funcționalizarea cu acid citric și compuși N-heterociclici, combinate în diferite rapoarte molare**

Respecând protocolul de preparare descris anterior, am preparat membrane hibride pe bază de citrat de celuloză și compuși N-heterociclici. În acest caz, compusul heterociclic utilizat a fost melamina, un derivat de 1,3,5-triazină.

- **Prepararea de membrane hibride din celuloză carboxilată și compuși N-heterociclici, ranforsate cu nanoceluloză**

Respecând protocolul de preparare descris anterior, am preparat membrane hibride pe bază de celuloză carboxilată și compuși N-heterociclici, ranforsate cu nanoceluloză.

Act 2.2 - Fabricarea membranelor hibride realizate din materiale de celuloză carboxilată și compuși N-heterociclici

Dezvoltarea tot mai accentuată a societății, asociată cu apariția dispozitivelor electronice de tot felul, a condus la o creștere fără precedent a cererilor pentru surse de energie care să alimenteze aceste instrumente. Astfel, atenția cercetătorilor este constant îndreptată în direcția găsirii de noi surse de energie alternativă, regenerabilă și durabilă. Una dintre soluțiile viabile în acest domeniu o reprezintă *pilele de combustie*, dispozitive care, în esență permit transformarea energiei chimice în energie electrică. Este interesant de semnalat faptul că acest concept este foarte vechi, fiind propus pentru prima dată cu mai mult de 150 de ani în urmă de către Sir W.R. Grove. În funcție de tipul de electrolit utilizat, există mai multe tipuri de pile de combustie, astfel: celule de combustie cu membrană electrolitică polimerică (PEM), celule de combustie alcaline, celule de combustie cu metanol, celule de combustie cu acid fosforic, celule de combustie cu oxizi solizi, celule de combustie microbiene, celule de combustie cu topitură de carbonat (operează doar la temperatură de peste 600 °C). Dintre toate tipurile de pile de combustie enumerate mai sus, cele care utilizează o *membrană electrolitică polimerică* sunt cele mai utilizate și studiate.

Una dintre cele mai bune alternative pentru realizarea unor astfel de materiale o reprezintă polimerii naturali în general, **celuloza** în special, care posedă proprietăți precum: biodegradabilitate, biocompatibilitate, proprietăți fizice și mecanice foarte bune, dar și posibilitatea de modificare (manipulare) a structurii sale datorită prezenței grupărilor funcționale hidroxilice (**Figura 6**). Din păcate însă, conductivitatea celulozei prezintă valori foarte scăzute fiind neatractivă în stare pură pentru astfel de aplicații. Pentru a îmbunătăți conductivitatea celulozei, o cale foarte eficientă ar fi introducerea unor compuși cu rol de solvent de protoni, cum ar fi compușii heterociclici care conțin azot. Heterociclii, datorită structurii lor, pot acționa atât ca donori, cât și ca acceptori de protoni (**Figura 6**).

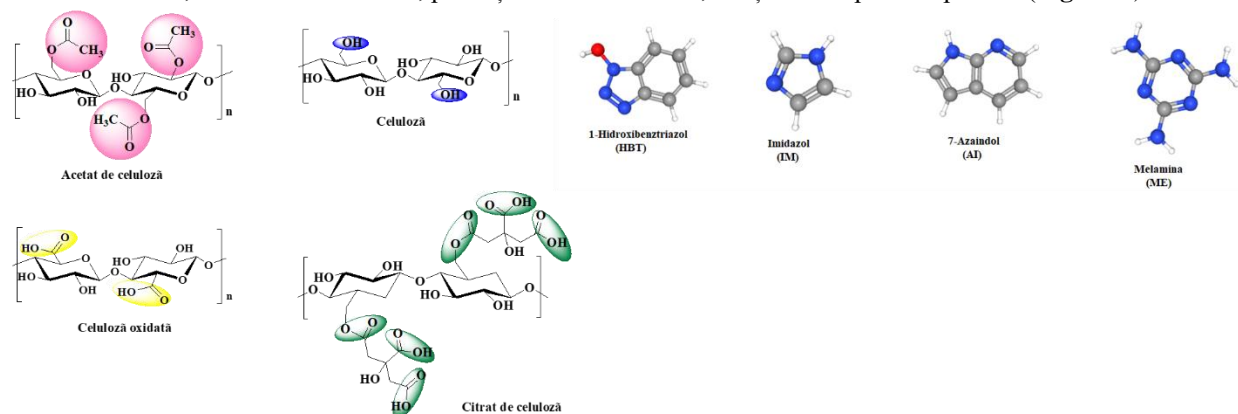


Figura 6. Structurile moleculare ale celulozei și derivaților, împreună cu structurile moleculare ale compușilor heterociclici utilizați

- **Fabricarea membranelor hibride realizate din matrice pe bază de acetat de celuloză și compuși N-heterociclici**

Acetatul de celuloză este un derivat celulozic utilizat pe scară largă în multe aplicații tocmai datorită solubilității sale bune în majoritatea solvenților organici, astfel încât este ușor de prelucrat și ulterior poate fi folosit pentru *regenerarea celulozei*, în urma unui proces simplu de deacetilare în condiții alcaline și, respectiv, pentru *oxidarea celulozei regenerate*, utilizând sistemul de oxidare TEMPO/NaBr/NaClO. Profitând de acest proces, în **prima etapă** au fost preparate o serie de membrane hibride realizate din matrice pe bază de acetat de celuloză și compuși N-heterociclici. Astfel, acetatul de celuloză (CA, 2g) a fost dizolvat în N,N-dimetilformamidă (DMF, 15 mL) la temperatura camerei, sub agitare timp de 6 ore. Separat, s-au preparat trei soluții diferite de HBT (0,2 g, 0,5 g și respectiv 1 g) în 7,5 mL DMF, sub agitare timp de 6 ore. După 6 ore de agitare separată, fiecare dintre soluțiile de

HBT a fost adăugată peste o soluție de CA, rezultând în final trei amestecuri de soluții de CA care încorporează cantități diferite de HBT: 10% (proba CA-HBT10), 25% (proba CA-HBT25) și 50% (proba CA-HBT50). Soluțiile au fost lăsate la agitat pentru încă 12 ore, după care fiecare soluție a fost turnată într-un vas Petri, solventul fiind evaporat la temperatură ambientală, apoi sub vid. În cele din urmă, membranele rezultate au fost spălate din abundență cu apă distilată, uscate și păstrate pentru analizele ulterioare.

- **Prepararea membranelor hibride din celuloză și compuși N-heterociclici prin regenerarea filmelor hibride pe bază de acetat de celuloză**

În a doua etapă s-a realizat prepararea membranelor hibride din celuloză și compuși N-heterociclici prin regenerarea filmelor hibride pe bază de acetat de celuloză. Membranele de acetat de celuloză cu HBT încorporat, denumite CA-HBT_x (x = 10, 25, 50%), au fost hidrolizate utilizând o soluție alcoolică de NaOH 5 x 10⁻² M timp de 24 de ore, la temperatura mediului ambiant, sub agitare ușoară. După timpul stabilit pentru regenerarea membranelor, acestea au fost spălate de câteva ori cu apă distilată și etanol și ulterior uscate.

- **Prepararea membranelor hibride din celuloză oxidată și compuși N-heterociclici prin regenerarea și oxidarea filmelor pe bază de acetat de celuloză**

Ultima etapă a vizat prepararea membranelor hibride din celuloză oxidată și compuși N-heterociclici prin regenerarea și oxidarea filmelor hibride pe bază de acetat de celuloză. Astfel, grupările carboxilice au fost introduse pe suprafața membranelor celulozice, C-HBT_x (x=10, 25, 50%) prin imersarea acestora într-un amestec oxidant format din 0,01 g TEMPO, 0,5 g NaBr, 4 mL NaClO (9%) și 50 mL apă distilată. Valoarea pH-ului a fost strict menținută la 10, folosind o soluție diluată de hidroxid de sodiu. Timpul de reacție optim a fost stabilit ca fiind 5 minute, astfel filmele au fost imersate în mediul oxidant, ulterior spălate în mod repetat cu apă distilată, uscate și păstrate în laborator, la temperatura camerei pentru studiile viitoare.

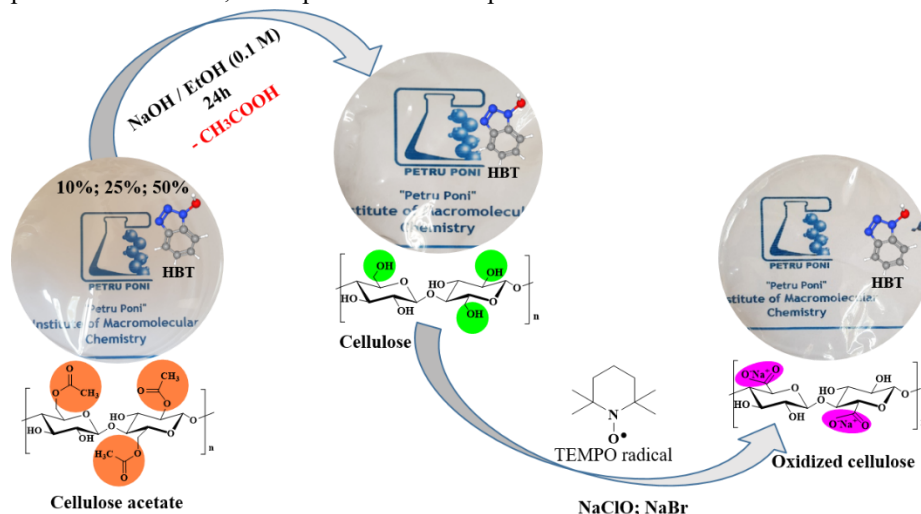


Figura 7. Schema de conversie a acetatului de celuloză în celuloză și respectiv celuloză oxidată și aspectul vizual al membranelor hibride preparate utilizând diferite suporturi celulozice cu o încărcare inițială de 10%, 25% și 50% HBT

Prin utilizarea unui derivat de celuloză, cum ar fi acetatul de celuloză, cu solubilitate excelentă în solvenți organici, se poate obține încorporarea unei cantități superioare de compus heterociclic în matricea polimerică, într-o manieră sistematică și controlată. Prin urmare, cele trei cantități de HBT încorporate ca procent din greutatea matricei de acetat de celuloză (10%, 25% și 50%) au condus la diferite rapoarte molare de unități glucoză/HBT: 8,1, 3,32 și, respectiv, 1,66. Protocolul a fost special conceput pentru a determina impactul cantității de HBT introdusă în matricea de celuloză asupra proprietăților generale ale filmelor rezultate, **Figura 7**. Titrarea conductometrică a fost utilizată pentru a caracteriza membranele oxidate și pentru a determina gradul de oxidare în urma expunerii la soluția oxidantă [10-12]. Astfel, s-a demonstrat că, datorită faptului că oxidarea celulozei are loc treptat, pe suprafața



membranei de celuloză, adăugarea de HBT nu a avut niciun efect asupra procesului. Toate probele hibride celuloză-HBT au conținut aproximativ 340 ± 18 mmol/kg grupări carboxilice (media a trei experimente independente), valoare comparabilă cu cea aferentă probei de celuloză pură utilizată ca referință. Pentru a evalua posibilitatea scurgerii sau spălării compusului heterociclic în timpul procesului de regenerare, am efectuat suplimentar un experiment care a implicat cântărirea cu precizie a membranelor hibride, având aceeași grosime ($0,025 \pm 0,005$ mm) și supuse ulterior mediului alcalin. După 24 de ore, filmele au fost spălate foarte bine cu apă distilată, uscate și cântărite din nou. În urma efectuării acestui experiment, am constatat că filmele hibride pierd o cantitate de HBT în urma expunerii la mediu alcalin. În acest fel, am determinat conținutul real de HBT rămas încorporat în filme după procesul de regenerare. Astfel, am obținut $7,8 \pm 0,3\%$ pentru proba C-HBT10, $21,3 \pm 0,6\%$ pentru proba C-HBT25 și, respectiv, $41,7 \pm 1,6\%$ pentru proba C-HBT50. Datorită acestor rezultate, curiozitatea noastră a fost îndreptată spre investigarea comportamentului compusului heterociclic în urma reacției de oxidare. Astfel, filmele regenerare au fost supuse procesului de oxidare și ulterior cântărite din nou, însă de data aceasta nu au fost observate pierderi de masă datorate spălării (scurgerii) HBT. În acest fel, putem considera faptul că reacția de oxidare efectuată timp de 5 minute se petrece la suprafața materialului celulozic, HBT nefiind afectat în niciun fel de acest proces. Mai mult decât atât, probele regenerare și oxidate au fost investigate și în ceea ce privește conținutul de azot elementar. Media a trei determinări a reprezentat conținutul de azot elementar pentru fiecare probă, iar acestea s-au corelat destul de bine cu rezultatele obținute din analiza gravimetrică a filmelor regenerare și oxidate. Probele de celuloză regenerată au avut prin urmare, următoarele procente de azot: 1,96% (proba C-HBT10), 5,98% (proba C-HBT25) și 11,68% (proba C-HBT50). Conținutul de azot elementar din filmele oxidate ulterior a fost similar cu cel din filmele celulozice, după cum reiese din următoarele valori: 1,925% (proba Cox-HBT10), 5,86% (proba Cox-HBT25) și 11,25% (proba Cox-HBT50).

- **Interacțiunea dintre componente (matricea polimerică organică și speciile N-heterociclice) investigată cu ajutorul Spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier**

Succesul conversiei acetatului de celuloză în celuloză și ulterior în celuloză oxidată a fost investigat și confirmat cu ușurință prin înregistrarea spectrelor ATR-FT-IR (**Figura 8**). Acetatul de celuloză prezintă benzi caracteristice în spectru ATR-FT-IR, datorită vibrației de întindere a legăturii C=O la 1740 cm^{-1} , vibrației de deformare a legăturii C-CH₃ la 1365 cm^{-1} și vibrației de întindere a legăturii C=O la 1220 cm^{-1} , provenite din grupările acetyl din structură [13]. Prin imersarea membranelor de acetat de celuloză în mediu alcalin (soluție alcoolică de hidroxid de sodiu), are loc reacția de deacetilare, rezultând membrane de celuloză, fapt evidențiat prin dispariția completă a benzilor de la 1740 și 1220 cm^{-1} , dar și prin apariția unei benzi în intervalul $3100 - 3600\text{ cm}^{-1}$, atribuită grupărilor -OH din celuloză. În spectrul ATR-FT-IR al membranei de celuloză (C), se pot observa benzile caracteristice următoarelor legături: vibrația de întindere a legăturii C-H observată la 2800 cm^{-1} , vibrația de deformare a apei absorbite la 1640 cm^{-1} , vibrația de deformare a grupării C-OH la 1365 cm^{-1} și vibrația inelului piranozic C-O-C la 1158 și 1015 cm^{-1} [14]. În ultima etapă, prin imersarea membranelor de celuloză în mediul oxidant, grupările -OH primare sunt oxidate selectiv la grupări carboxilice, conversie confirmată de spectrele ATR-FT-IR prin prezența unei benzi intense, caracteristice grupării -COO⁻ la 1602 cm^{-1} .

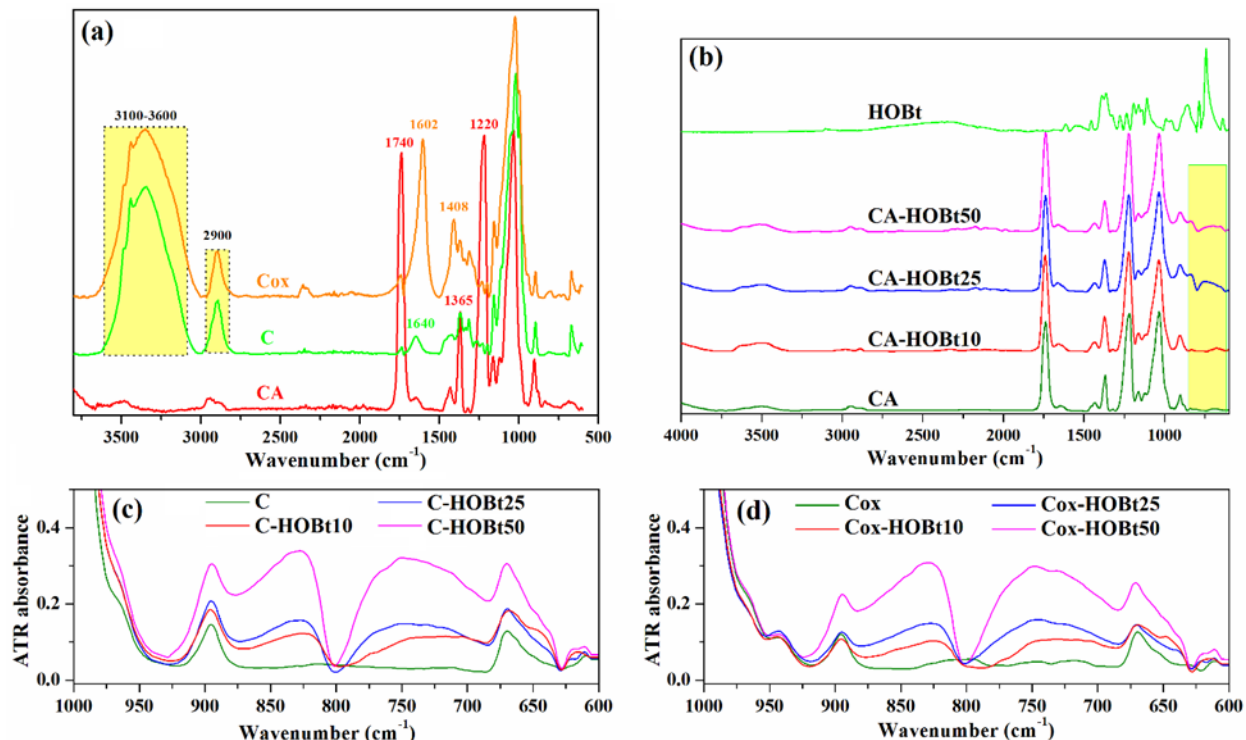


Figura 8. Spectrele ATR-FTIR ale filmelor de acetat de celuloză (CA), celuloză regenerată (C) și celuloză oxidată (Cox) (a); Spectrele ATR-FTIR înregistrate la temperatura camerei pentru compozitele CA, CA-HBT și HBT pur (b), regiunile de amprentă pentru probele de celuloză regenerată (c) și oxidată (d)

Spectrele ATR-FTIR pentru probele compozite **CA-HBT** au fost reprezentate comparativ cu cele ale **CA** și **HBT**, pentru a observa modificările spectrale induse de prezența HBT (**Figura 6b**). După cum poate fi observat în figură, spectrele probelor compozite prezintă benzi similare cu cele observate în cazul probei de CA, acest fapt se datorează suprapunerii benzilor de vibrație atribuite compusului heterociclic și acetatului de celuloză. Cele mai notabile modificări pot fi observate în intervalul cuprins între 860-620 cm^{-1} , unde se observă apariția unor benzi la 830 cm^{-1} și respectiv 745 cm^{-1} , atribuite vibrației de întindere în afara planului a legăturii C-H, odată cu creșterea conținutului de HBT încorporat în filme. În spectrul FTIR al compusului HBT, banda de absorbție observată la 745 cm^{-1} , atribuită vibrației de întindere în afara planului a legăturii C-H este foarte intensă, în schimb, în combinație cu matricea de acetat de celuloză se observă o diminuare a intensității acestei benzi. Acest fapt este pus pe seama flexibilității moleculei de HBT, dar și pe baza faptului că formează cu ușurință legături de hidrogen cu lanțurile de celuloză. Fenomenul a fost observat și de către alți cercetători în cazul altor tipuri de molecule heterociclice.

- **Determinarea conductivității protonice a membranelor hibride**

Evoluția conductivității măsurate ($\sigma = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0$, unde ω și ε_0 sunt frecvența unghiulară și respectiv permitivitatea vidului) și dependența unghiului de fază ($\theta(f) = \tan^{-1}(Z_{im}/Z_{re})$, unde Z_{im} și Z_{re} sunt componentele imaginare și respectiv reale ale impedanței), în funcție de frecvență și diferite valori de temperatură sunt reprezentate exemplificativ într-o diagramă comună pentru membranele de celuloză cu un conținut de 25% HBT. Graficele izoterme analoge ale membranelor cu conținut diferit de HBT au prezentat informații similare. În general, conductivitatea măsurată poate fi determinată ca o sumă între conductivitatea curentului alternativ, σ_{AC} , și conductivitatea curentului continuu, σ_{DC} . În reprezentarea grafică $\sigma_m(f)$ (**Figura 9**) se observă o creștere liniară la valori scăzute ale temperaturii, iar valorile unghiului de fază sunt apropiate de -90° . Acest comportament capacitiv este în mod obișnuit atribuit componentei σ_{AC} și poate fi corelată cu fenomenele de relaxare dipolară a lanțului polimeric. La temperaturi mai ridicate și frecvențe joase, se observă o abatere de la creșterea liniară a conductivității.

Pe măsură ce temperatura crește, zona de platou a conductivității crește considerabil la frecvențe mai mari, în timp ce unghiul de fază crește treptat până la 0° . Literatura de specialitate precizează că un comportament rezistiv este atribuit conductivității în curent continuu și provine din transportul purtătorilor de sarcină liberi din lanțul polimeric [17]. Graficele $\sigma(f)$ corespunzătoare membranei CA-HBT25 manifestă un pronunțat comportament capacitiv, cu o regiune modestă de platou a σ_{DC} , limitată la temperaturi ridicate și frecvențe joase (Figura 9a). Pe de altă parte, comportamentul rezistiv pare să domine în diagramele $\sigma(f)$ și $\theta(f)$ pentru membrana C-HBT25 (Figura 9b) și pentru membrana Cox-HBT25 (Figura 9c).

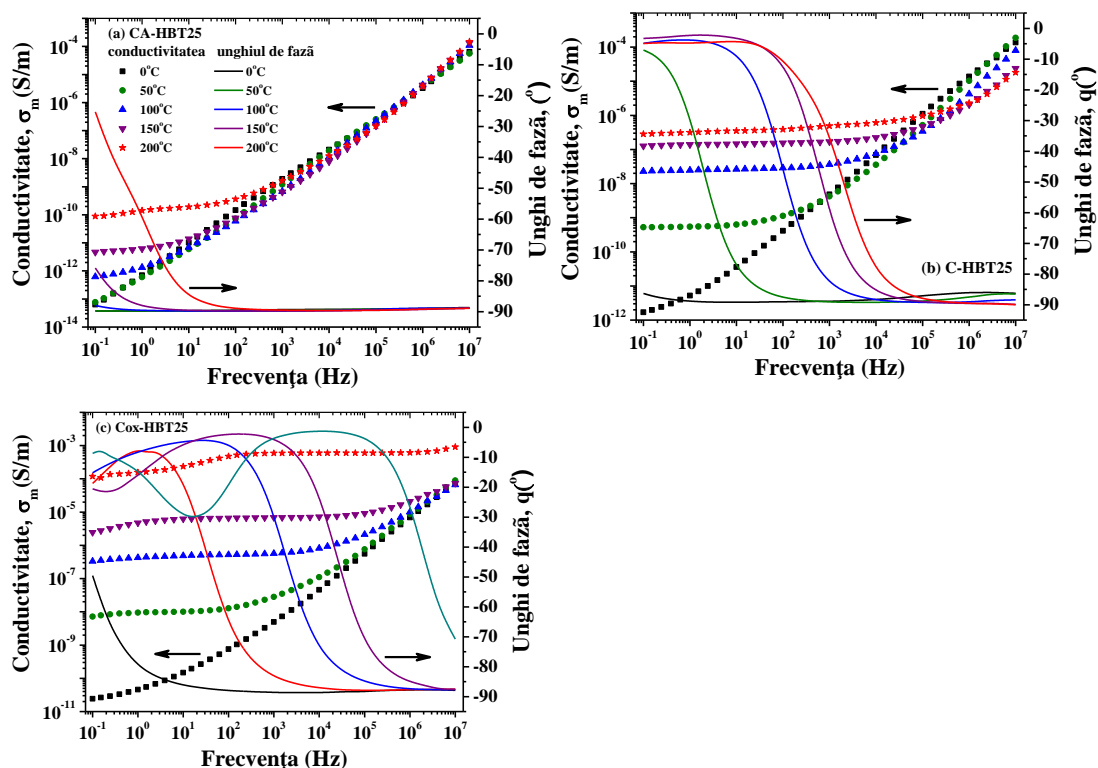


Figura 9. Izotermele conductivității (axa stângă) și ale unghiului de fază (axa dreaptă) funcție de frecvență la diferite temperaturi pentru probele (a) CA-HBT25, (b) C-HBT25 și (c) Cox-HBT25. Legenda prezentată în diagrama (a) se aplică și pentru diagramele (b) și (c)

Pentru a evalua valorile conductivității σ_{DC} ale membranelor pe bază de celuloză, diagramele Nyquist ale datelor dielectrice au fost procesate cu ecuația Cole. În esență, semnalul din diagramele de tip Nyquist este preluat ca un semicerc, în care, intersecția părții reale a impedanței (Z') cu componenta imaginară corespunzătoare (Z'') este cunoscută ca fiind egală cu valoarea conductivității σ_{DC} a probei. În Figura 10 au fost reprezentate spectrele de impedanță tipice ale membranelor care încorporează 25% compus heterociclic, la diferite valori ale temperaturii.

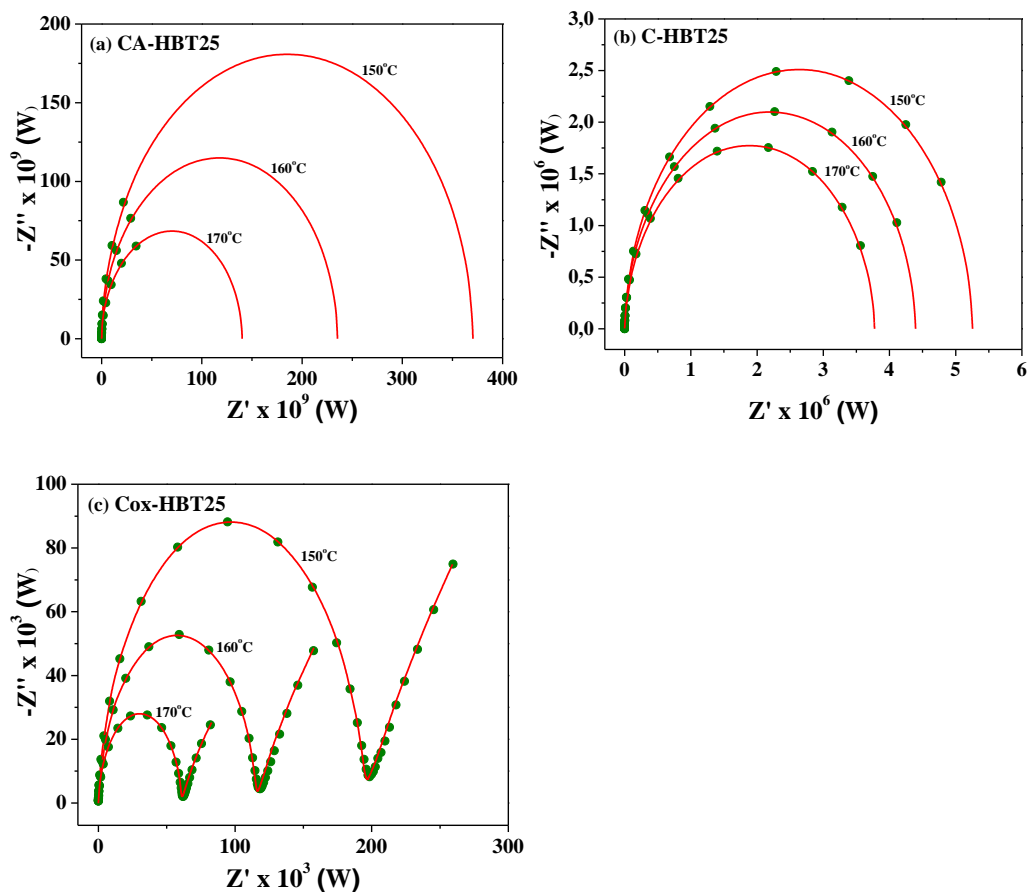


Figura 10. Graficele Nyquist pentru probele (a) CA-HBT25, (b) C-HBT25 și (c) Cox-HBT25, la diferite temperaturi (150 °C, 160 °C și 170 °C). Datele dielectrice experimentale sunt reprezentate cu simboluri solide, în timp ce datele dielectrice furnizate de ecuația Cole sunt reprezentate cu linii continue

În **Tabelul 1** sunt incluse valorile conductivității σ_{DC} pentru membranele pe bază de celuloză cu conținut diferit de HBT la 150 °C. Caracterul izolator al membranelor este confirmat de valorile mici ale σ_{DC} , cuprinse între 10^{-11} S/m și 10^{-12} S/m. Cu toate acestea, se poate observa faptul că încorporarea compusului N-heterociclic (HBT) în matricea de celuloză îmbunătățește în mod semnificativ valorile de conductivitate ale membranelor compozite. Cele mai mari valori ale conductivității au fost obținute pentru membranele de celuloză oxidată cu HBT, indicând faptul că grupările funcționale $-\text{COOH}$ contribuie în mod semnificativ la transportul protonilor prin membrană. Valorile maxime de conductivitate au fost observate în cazul membranei Cox-HBT10, indicând faptul că adăugarea suplimentară de compus heterociclic nu aduce o îmbunătățire semnificativă a valorilor σ_{DC} .

Tabelul 1. Valorile conductivității σ_{DC} pentru membranele pe bază de celuloză cu conținut diferit de HBT la 150 °C.

Proba	Încărcare HBT (%)	σ_{dc} (S/m)
		150°C
Acetat de celuloză	0	$4,1 \times E^{-12}$
	10	$1 \times E^{-11}$
	25	$4,6 \times E^{-12}$
Celuloză	50	$1,3 \times E^{-11}$
	0	$4,5 \times E^{-10}$
Celuloză	10	$1,3 \times E^{-7}$



regenerată	25	$1,6 \times E^{-7}$
	50	$3,4 \times E^{-7}$
Celuloză oxidată	0	$1,2 \times E^{-9}$
	10	$1,6 \times E^{-5}$
	25	$6,9 \times E^{-6}$
	50	$1,8 \times E^{-5}$

Act 3.1 - Analize FTIR amănunțite ale membranelor hibride fabricate

- **Interacțiunea dintre componente (matricea polimerică organică și speciile N-heterociclice) este investigată în detaliu prin efectuarea de analize FTIR a membranelor hibride la temperatura camerei cât și prin urmărirea acestora la modificarea temperaturii (până la aproximativ 200 °C)**

S-au înregistrat spectrele ATR-FTIR pentru membranele de celuloză oxidată, atât la temperatura camerei, cât și în apropierea punctului de topire a compusului heterociclic (HBT) cu scopul de a clarifica rolul pe care îl exercită HBT asupra filmelor de celuloză oxidată. În **Figura 8** (vezi mai sus) sunt prezentate cele mai importante rezultate care au fost obținute pentru proba Cox-HBT10. Spectrul infraroșu al moleculei de HBT este tipic cristalelor moleculare legate intermolecular de hidrogen, unde regiunea spectrală cea mai importantă este cea atribuită vibrației de întindere a legăturii NH și OH.

Act 3.2 – Determinarea capacității de absorbție a umidității, raportul de umflare, stabilitatea chimică, unghiul de contact a membranelor hibride

- **Evaluarea capacității de absorbție a umidității și raportul de umflare a membranelor hibride**

Membranele pe bază de derivați celulozici și HBT au fost caracterizate din punct de vedere al capacității de umflare prin măsurători de absorbție a apei. Evaluarea gradului maxim de umectare atins după 24 de ore a permis evaluarea capacității de umflare a membranelor obținute. Au fost evaluate din punct de vedere al procesului de retenție a apei două serii de membrane.

O primă observație care poate fi extrasă din studiul efectuat este aceea că toate membranele analizate prezintă o capacitate ridicată de retenție a apei, gradul maxim de umflare fiind atins în primele **8 - 10 minute**. Umflarea are loc practic instantaneu, determinată fără îndoială de caracterul hidrofil al membranelor. În toate cazurile, după reținerea unor cantități mari de apă în primele minute ale procesului, gradul de umflare nu mai variază semnificativ.

Pentru membrana **CA**, gradul maxim de umflare este atins într-un timp foarte scurt (la 2 minute de la începerea procesului de umflare, valoarea gradului de umflare este de **112,62%**), însă această membrană prezintă o capacitate mai mică de reținere a apei. Pentru membrana **C** s-au observat valori impresionante ale gradului de umflare. Astfel, în 2 minute de la începerea procesului a fost atins gradul maxim al umflării, de **329,92%** (la minutul 1 fiind deja înregistrată valoarea de 226,41%). Procesul a continuat cu o scădere semnificativă (42,58% în doar 2 minute) a gradului de umflare până la 189,44% (4 minute), urmată de o creștere foarte mică, la 194,72% și atingerea unui platou. Pentru membrana **Cox** se observă o creștere treptată a gradului de umflare, maximul fiind atins după 8 minute (**291,76%**). A urmat o scădere bruscă (aproximativ 17%) a valorii gradului de umflare (241,87%) până la minutul 9 și apoi o creștere nesemnificativă a acestei valori (până la aproximativ 245%), urmată de atingerea unui platou. Ca o observație globală, valorile gradului maxim de umflare sunt cuprinse în domeniul 112 - 330%, în funcție de compoziția filmului. Cea mai mică valoare a gradului maxim de umflare a fost observată pentru proba **CA**, urmată de proba **C**, iar în final cel mai bun rezultat a fost obținut pentru proba **Cox**. Întrucât cele trei membrane analizate în procesul de umflare prezintă o zonă de platou (începând cu minutul 10, valabil pentru toate probele), în A doua serie de membrane analizate din acest punct de vedere îl constituie grupul de membrane cu 10% compus N-

heterociclic, **HBT** (**CA-HBT10**, **C-HBT10** și **Cox-HBT10**). Analizând **Figura 11** și **Tabelul 2**, se poate afirma că membranele **C-HBT10** și **Cox-HBT10** prezintă un grad de umflare semnificativ mai mare în comparație cu membrana **CA-HBT10** (438,94% și 474,78%, față de 38,88%). De asemenea, se observă un comportament similar al procesului de umflare și pentru această serie de membrane, în sensul că la început se observă o creștere treptată a gradului de umflare până la atingerea valorii maxime a acestuia, urmată de o scădere bruscă, semnificativă de 33,25%, respectiv 51,70% (292,98% pentru **C-HBT10** și 229,31% pentru **Cox-HBT10**). Ulterior, se observă o creștere treptată, importantă a gradului de umflare, până la atingerea unui platou ($\approx 358\%$ pentru **C-HBT10** și $\approx 277\%$ pentru **Cox-HBT10**).

În urma studiului efectuat în scopul evaluării capacității de umflare a celor două serii de membrane s-a observat faptul că **HBT** nu reprezintă un parametru de influență al acestei proprietăți, motiv pentru care acest studiu nu a fost aplicat și pentru celelalte două tipuri de membrane (cele cu 25% **HBT**, respectiv 50% **HBT**).

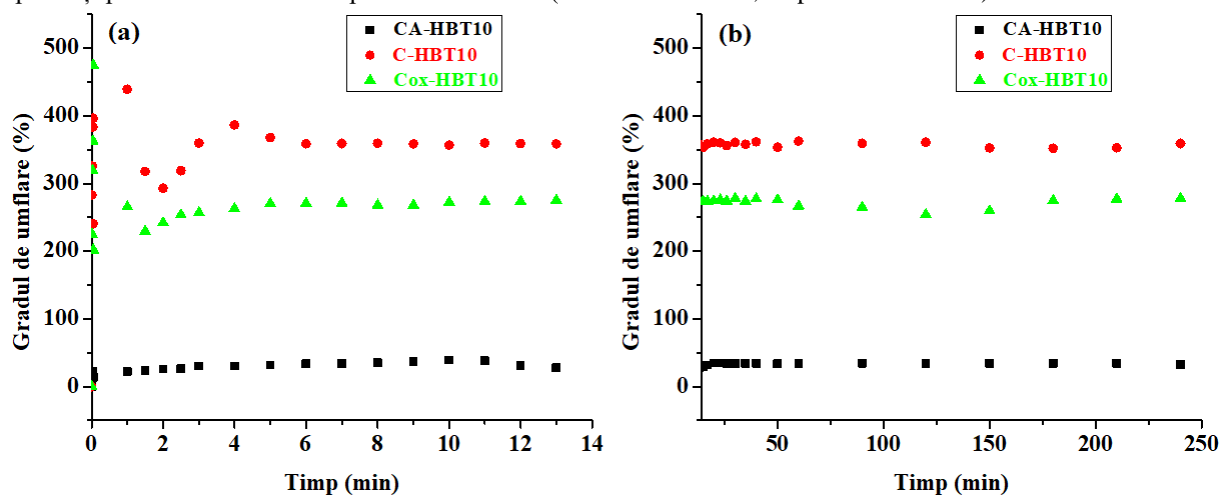


Figura 11. Variația în timp a gradului de umflare pentru membranele **CA-HBT10**, **C-HBT10** și **Cox-HBT10**

Tabelul 2. Valorile gradului de umflare (%) extrase din grafic pentru a doua serie de membrane.

Proba	Timp (min)	Grad de umflare (%)
CA-HBT10	0,08	13,71
	1	22,25
	10	38,88
C-HBT10	0,08	240,35
	0,75	396,14
	1	438,94
Cox-HBT10	0,08	201,72
	0,58	362,93
	0,75	474,78

Rezultate obținute în acest studiu sunt în concordanță și se corelează foarte bine cu rezultatele obținute la determinarea proprietăților de **hidrofilie/hidrofobie** ale membranelor.

Ca o concluzie generală, se observă că pe majoritatea curbelor cinetice prezentate se poate identifica o valoare maximă a gradului de umflare. După atingerea acestei valori, se observă o scădere a gradului maxim de umflare, urmată de o zonă de platou. O ultimă observație este faptul că, pentru cele două serii de filme studiate, se observă păstrarea comportamentului liniar al gradului de umflare la peste 10 minute după începerea procesului.

- **Determinarea hidrofiliei/hidrofobiei membranelor hibride prin intermediul măsurătorilor unghiului de contact a materialelor**

Determinarea cu acuratețe a unghiului de contact presupune ca substratul să fie solid, plan și uniform. Studiul efectuat presupune investigarea proprietăților de hidrofilicitate/hidrofobicitate ale filmelor investigate. Unghiul de contact a fost determinat pentru toate filmele investigate, exprimat ca medie a celor 10 măsurători, iar valorile reprezentative sunt prezentate în **Figura 12**.

Suprafața membranei are un grad de umectare cu atât mai mare (este mai hidrofilă) cu cât valoarea unghiului θ este mai mic ($0 \leq \theta \leq 90^\circ$) și devine mai hidrofobă dacă unghiul θ este mai mare ($90 \leq \theta \leq 180^\circ$). În studiul de față este îndeplinită prima condiție, astfel valorile unghiului de contact obținute pentru toate probele investigate (**Figura 12**) se regăsesc în intervalul $0 \leq \theta \leq 90^\circ$. Aceste valori indică un comportament **hidrofil** al suprafeței membranelor. Același comportament este observat și pentru membranele care încorporează un procent de 10%, respectiv 25% HBT. În seria membranelor **CA**, **C**, **Cox**, se observă o scădere a valorii unghiului de contact și implicit o creștere a hidrofilicității suprafeței membranelor. Astfel, acest studiu a confirmat modificarea cu succes a matricei polimerice (de la acetat de celuloză, la celuloză și în final la celuloză oxidată). Tendința de creștere a hidrofilicității suprafeței membranelor se păstrează și pentru celelalte membrane investigate, obținând valori descrescătoare ale unghiului de contact (63,96 pentru **CA-HBT50**, 40,42 pentru **C-HBT50** și 44,69 pentru **Cox-HBT50**). În concluzie, modificarea chimică a suprafeței membranelor celulozice a avut o contribuție semnificativă pentru a îmbunătăți hidrofilicitatea membranelor studiate.

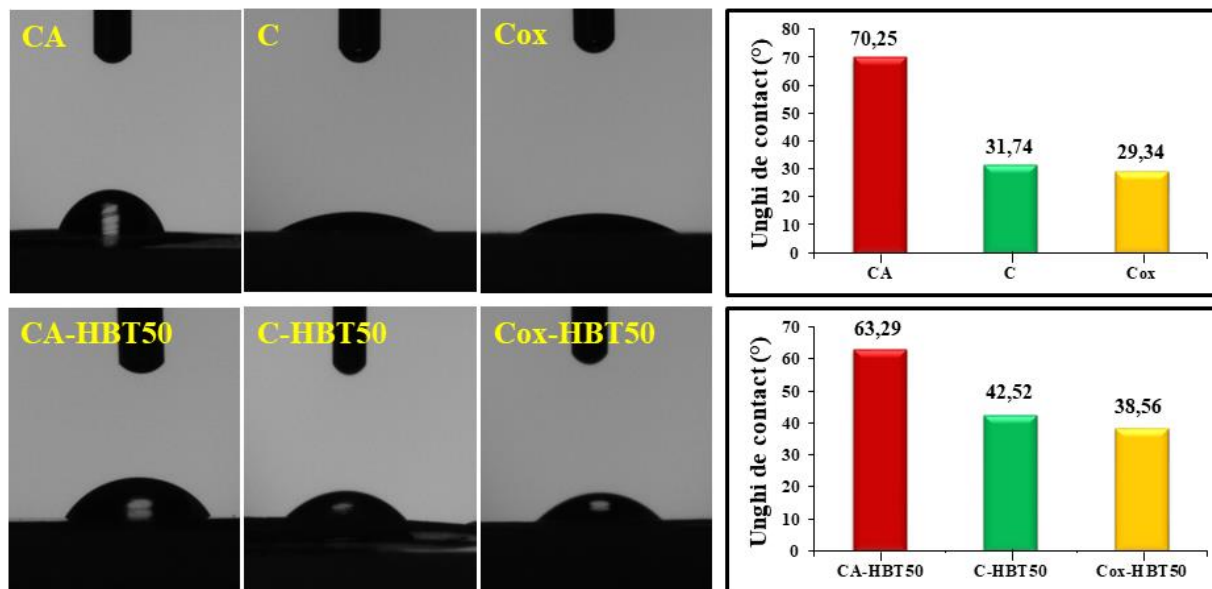


Figura 12. Fotografii ale suprafețelor filmelor investigate și reprezentarea grafică a valorilor unghiului de contact pentru probele investigate

Act 3.3 – Studii de microstructură și analize termice

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) a fost utilizată pentru a studia morfologia membranelor preparate. În **Figura 13** sunt prezentate imaginile SEM în secțiune transversală. Membrana de acetat de celuloză are o structură poroasă, având dimensiunea porilor cuprinsă între 300 nm și 2 μ m. După cum era de așteptat, tratamentele chimice efectuate pe suprafața membranelor de acetat de celuloză (**reacția de deacetilare** pentru prepararea celulozei regenerare și **reacția de oxidare** pentru prepararea celulozei oxidate), nu afectează morfologia în secțiune transversală, păstrându-se morfologia poroasă pentru probele **C** și **Cox**.

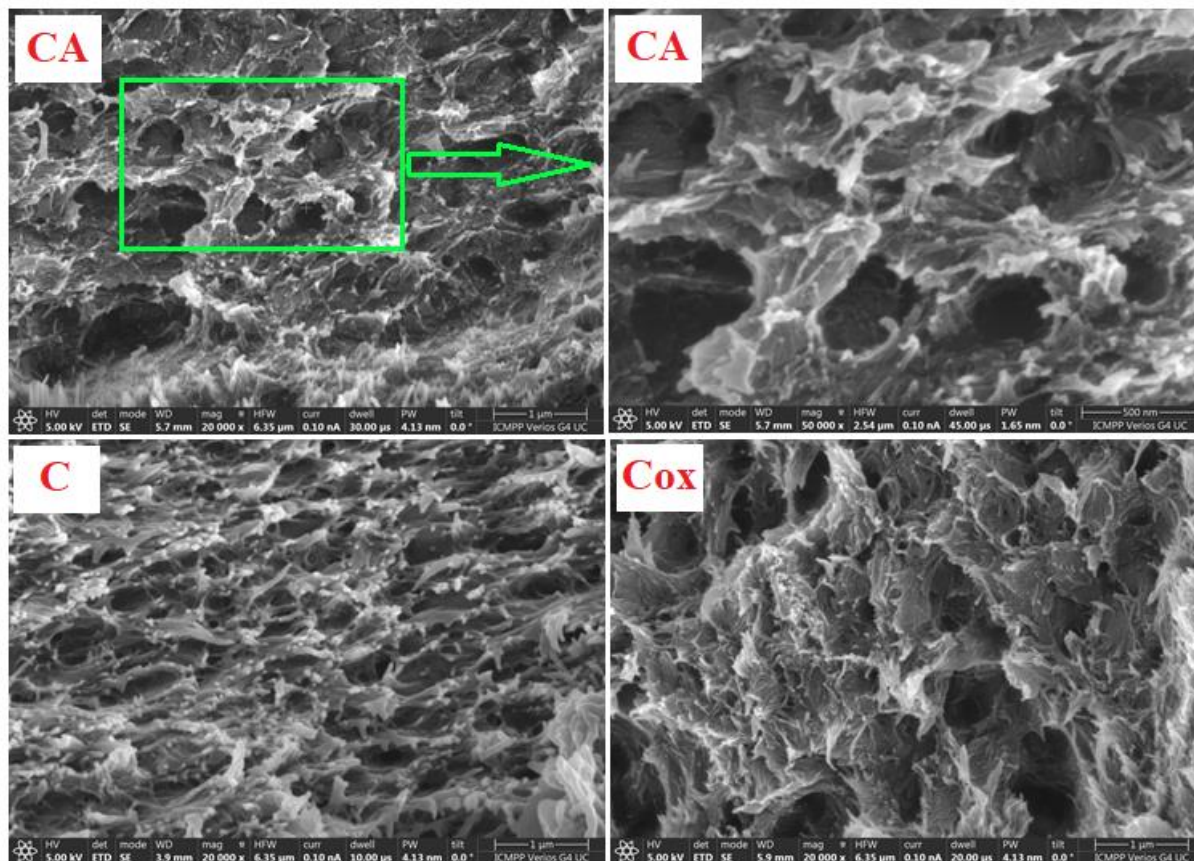


Figura 13. Imaginile SEM ale membranelor selectate înregistrate în secțiune transversală pentru acetat de celuloză (CA), celuloză regenerată (C) și celuloză oxidată (Cox)

Porozitatea membranelor este păstrată și după încorporarea compusului heterociclic în diferite cantități. Din imaginile SEM prezentate în **Figura 14** nu se observă formarea de agregate, probele având o compoziție omogenă. De asemenea, se observă faptul că, probele compozite prezintă aproximativ aceleași dimensiuni ale porilor în comparație cu proba de acetat de celuloză care nu conține HBT.

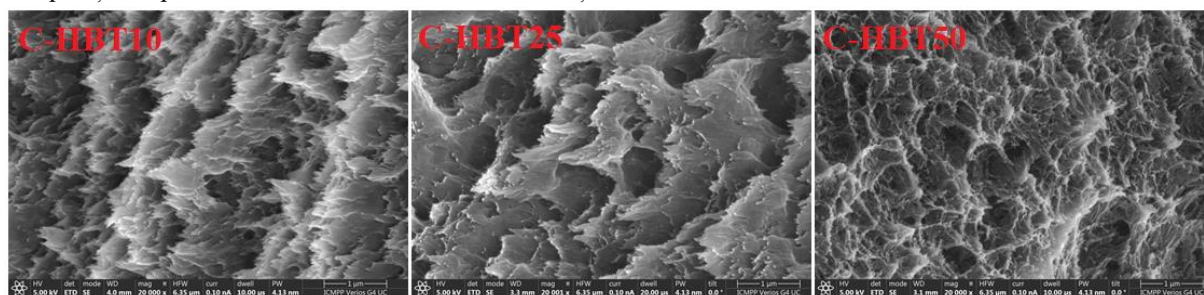


Figura 14. Imaginile SEM ale filmelor de celuloză regenerată cu diferite cantități de HBT, înregistrate în secțiune transversală pentru: C-HBT10, C-HBT25 și C-HBT50

Act 3.4 – Stabilitatea mecanică și termomecanică a filmelor

- Evaluarea proprietăților mecanice a filmelor hibride, modulul lui Young, rezistența la tracțiune, alungirea, deformația

Parametrii mecanici ai probelor studiate au fost mășurați prin încercări de tracțiune, rezultatele fiind ilustrate în **Figura 15**. După cum se poate observa din **Figura 15**, introducerea HBT, în diferite rapoarte, în filmele de acetat de

celuloză a determinat o îmbunătățire a tracțiunii și a alungirii la rupere pentru toate probele, în comparație cu filmul de acetat de celuloză (CA). Deși valorile modului de elasticitate nu prezintă diferențe semnificative (**Figura 15d**), valoarea tenacității este de două ori mai mare la adăugarea a $7,8 \pm 0,3\%$ în greutate HBT, în timp ce un procent de $22,6 \pm 0,6\%$ în greutate HBT determină o creștere a tenacității de aproximativ 4 ori (**Figura 15d**). Acest comportament poate sugera faptul că HBT acționează ca plastifiant pentru acetatul de celuloză și îmbunătățește flexibilitatea membranei rezultate (alungirea la rupere este îmbunătățită de la 4,8% pentru CA la 7,8% pentru CA-HBT25). Cu toate acestea, creșterea suplimentară a cantității de HBT la 50% în greutate are ca rezultat o scădere vizibilă a tenacității, în timp ce pentru modulul de elasticitate s-a observat cea mai mică valoare dintre cele 4 probe de acetat de celuloză. Conversia acetatului de celuloză la celuloză (**Figura 15b**) este foarte bine pusă în evidență cu ajutorul proprietăților mecanice, observându-se o creștere a modului de elasticitate de la 1,4 GPa la 2,1 GPa și o scădere a tenacității, fapt ce indică obținerea unor probe cu rigiditate mai mare. Oxidarea selectivă a grupărilor hidroxil din poziția 6 a unităților de glucoză din celuloză are ca rezultat o scădere a proprietăților mecanice a probelor oxidate (**Figura 15c**), când s-a obținut cea mai scăzută rezistență la tracțiune (15,9 MPa), deși flexibilitatea probei a crescut în comparație cu proba de celuloză (alungirea la rupere de 3,8%). Încorporarea a $7,8 \pm 0,3\%$ HBT în greutate în proba Cox determină formarea celei mai rigide probe, cu un modul de elasticitate de 2,5 GPa și o alungire la rupere de 4,5%. În seria Cox, adăugarea de $22,6 \pm 0,6\%$ HBT în greutate determină o scădere a modului de elasticitate a probei ($Y_M = 1,9$ GPa) și o îmbunătățire a alungirii la rupere (5,6%) confirmând efectul de plastifiant al HBT, în timp ce pentru proba care conține 50% HBT, proprietățile mecanice nu pot fi măsurate din cauza fragilității filmului.

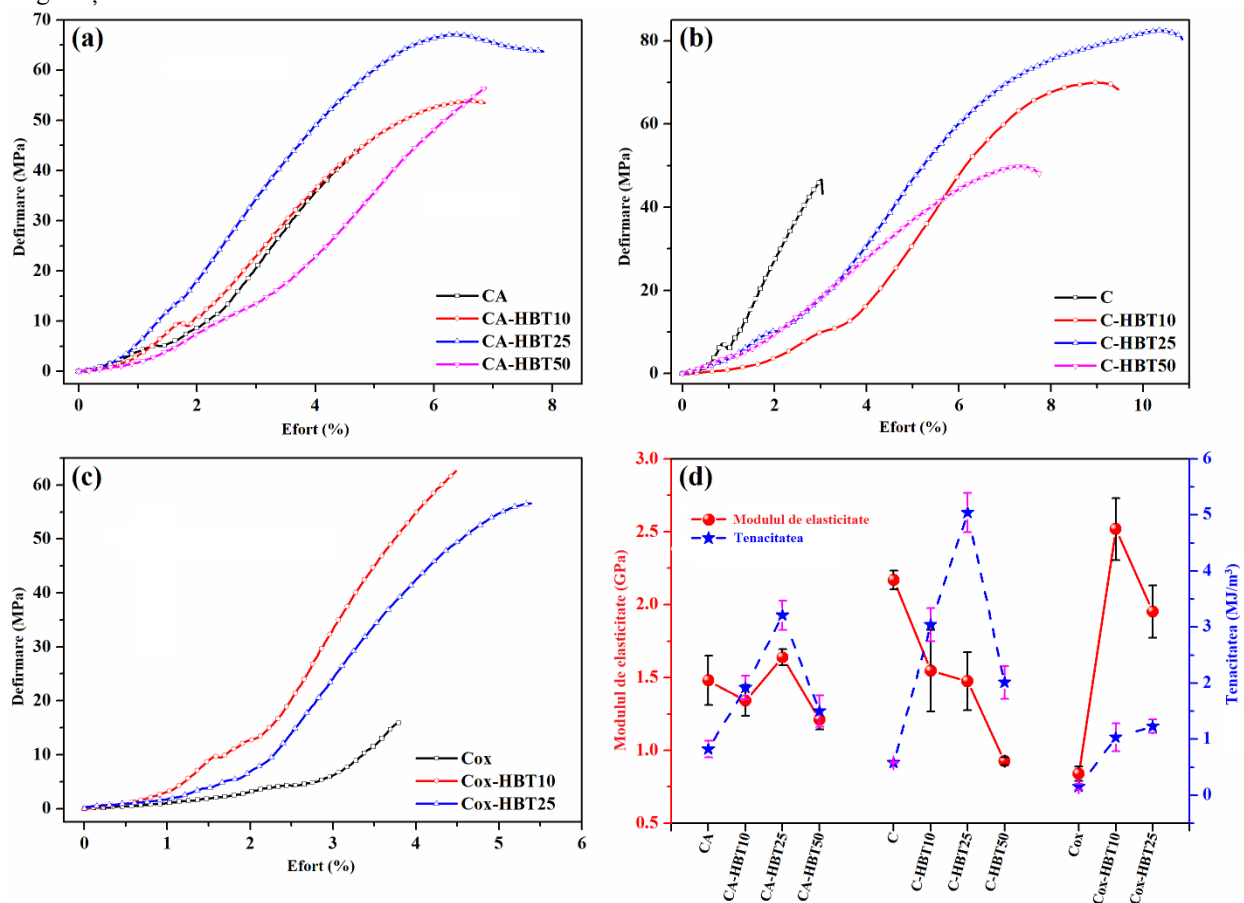


Figura 15. Curbele de efort-deformare înregistrate pentru acetat de celuloză (a), celuloză (b) și celuloză oxidată (c) cu conținut diferit de HBT. Modulul de elasticitate și tenacitatea (d) pentru probele înregistrate



Act 3.5 – Determinarea conductivității protonice a membranelor hibride

Constanta dielectrică a probei **CA-HBT10** prezintă o magnitudine mică, observându-se o ușoară scădere a acestei valori odată cu creșterea frecvenței și a temperaturii. Acest comportament indică o activitate dipolară scăzută. La temperaturi de aproximativ 200 °C, valoarea constantei dielectrice este ridicată și scade rapid odată cu creșterea frecvenței, favorizând dezvoltarea unui proces de tipul „polarizarea electrodului” (**EP**). Conform literaturii de specialitate, efectul EP poate proveni din acumularea purtătorilor de sarcină la interfața dintre suprafețele probei și electrozii utilizați pentru măsurătorile dielectrice. În cazul probei **C-HBT10**, polarizarea electrodului apare la temperaturi mult mai scăzute, iar efectul său este îmbunătățit considerabil odată cu creșterea temperaturii.

- **Comportamentul conductivității la temperatură**

În **Figura 16** este prezentat comportamentul conductivității σ_{DC} în intervalul de temperatură cuprins între 0 - 220 °C pentru membranele care încorporează 50% **HBT**. Un aspect important este faptul că, înainte de măsurătorile dielectrice, membranele au fost menținute la temperatura camerei, presiune atmosferică și umiditate relativă. După cum poate fi observat din **Figura 16**, valoarea conductivității σ_{DC} a membranelor oxidate înregistrată la primul ciclu de temperatură este mai mare decât cea pentru ciclul al doilea de încălzire. Acest lucru era de așteptat datorită îndepărtării conținutului de apă (umiditate) din membranele pe bază de celuloză. Valorile scăzute ale conductivității în timpul celui de-al doilea ciclu de încălzire sugerează că conductivitatea intrinsecă a membranelor uscate este asigurată în general de transportul protonilor de-a lungul moleculelor heterociclice care conțin azot (conductivitatea este asigurată de proprietățile intrinseci ale materialului, nu de umiditatea atmosferică). Se poate observa că diferența de conductivitate între primul și al doilea ciclu de încălzire este mai mare pentru proba de celuloză oxidată martor, decât cea a membranelor care conțin **HBT**. Pe baza acestei observații, am afirmat că încorporarea 1-hidroxibenzotriazolului în matricele celulozice crește stabilitatea termică a filmelor atunci când sunt vizate proprietățile electrice. Această proprietate este extrem de importantă în cazul membranelor electrolitice polimerice și a fost observată recent de Jankowska și colaboratorii. Aceștia au sintetizat nanocompozite conductoare de protoni pe bază de nanofibre de celuloză pură funcționalizate pe suprafață cu molecule de imidazol. Pe de altă parte, foarte interesant este faptul că, conductivitatea probelor crește treptat odată cu creșterea temperaturii, demonstrând astfel stabilitatea electrică a membranelor. În literatura de specialitate se regăsesc date conform cărora membranele bazate pe diferite tipuri de matrice celulozice (nanofibre de celuloză, celuloză microcristalină și celuloză oxidată cu TEMPO), care încorporează diferite tipuri de compuși heterociclici (imidazol, **HBT** și 7-azaindol), concepute ca electroliți polimerici, nu au prezentat stabilitate electrică la temperaturi ridicate. La temperaturi cuprinse între 150 - 190 °C, conductivitatea membranelor scade din cauza descompunerii compușilor heterociclici. În studiul de față, toate tipurile de materiale preparate, de la membrane pe bază de acetat de celuloză, la cele pe bază de celuloză regenerată și respectiv celuloză oxidată, cu conținut de 1-hidroxibenzotriazol, au prezentat stabilitate electrică până la temperatura de 220 °C.

Conductivitatea matricelor poate fi interpretată după cum urmează:

- i) matricea de acetat de celuloză conține grupări funcționale de acetat care favorizează transportul protonilor de-a lungul anionilor acetat;
- ii) celuloza regenerată conține grupări hidroxilice și, implicit, posibilitatea mișcării protonilor prin intermediul anionilor HO⁻;
- iii) matricea de celuloză oxidată conține grupări funcționale de tipul -COOH, asigurând mișcarea protonilor prin intermediul ionilor carboxilat.

Astfel, **HBT** acționează ca o sursă de protoni și, de asemenea, favorizează condițiile de migrare a protonilor de-a lungul moleculelor heterociclice care conțin azot.

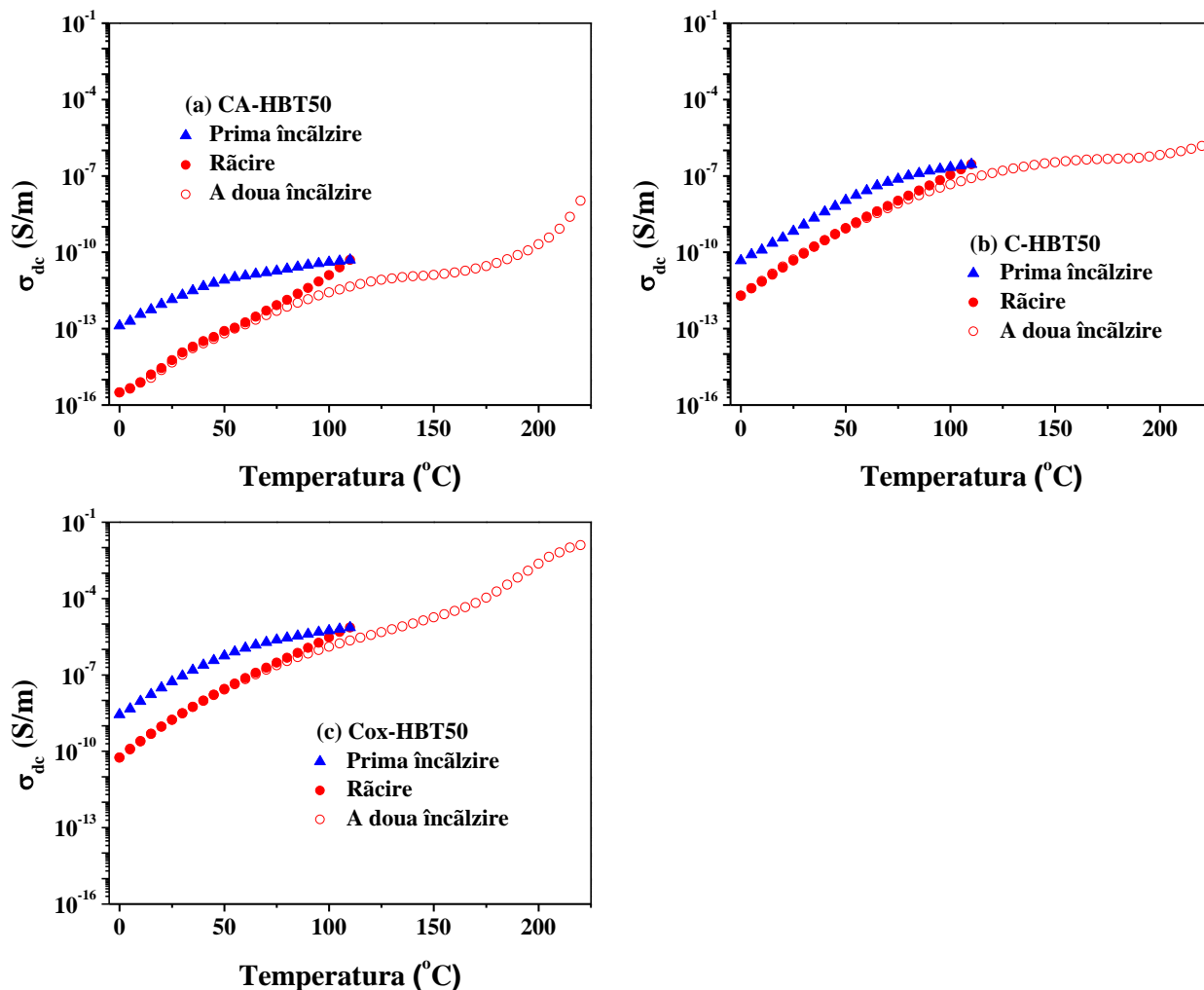


Figura 16. Dependența conductivității electrice de temperatură pentru probele (a) CA-HBT50, (b) C-HBT50, (c) Cox-HBT50. Pentru comparație, a fost selectat un interval de conductivitate similar pentru scala Oy

Pentru un studiu mai aprofundat, în **Figura 17a** am reprezentat grafic evoluția conductivității odată cu creșterea temperaturii pentru probele fără conținut de HBT. În continuare, pentru a scoate în evidență importanța și efectul adăugării 1-hidoxibenzotriazolului asupra proprietăților electrice ale membranelor, în **Figurile 17b-d** am reprezentat grafic evoluția conductivității odată cu creșterea temperaturii pentru membranele care încorporează diferite cantități de HBT. În plus, valorile σ_{DC} la temperaturi moderate (25 °C) și la temperaturi ridicate (100 °C) sunt prezentate în **Tabelul 3**. Rezultatele au fost preluate din măsurătorile celui de-al doilea ciclu de încălzire. Analizând **Figura 17** și **Tabelul 3**, se pot desprinde câteva concluzii importante:

- i) în **Figura 17a**, σ_{DC} prezintă valori scăzute pentru întreg intervalul de temperatură (pentru toate probele, la 25 °C, $\sigma_{DC} < 10^{-12}$ S/m), indicând natura izolatoare a materialelor;
- ii) valoarea σ_{DC} pentru acetatul de celuloză este mai mică decât cea a celulozei și a celulozei oxidate (**Figura 17a**), demonstrând pentru cele din urmă condiții mai favorabile pentru migrarea protonilor prin membrana polimerică;
- iii) moleculele de HBT încorporate în matricea de acetat de celuloză prezintă un efect minor asupra migrării protonilor prin membranele pe bază de HBT (**Figura 17b**), acest lucru indică faptul că matricea de acetat de celuloză restricționează transportul protonilor de-a lungul moleculelor

- heterociclice care conțin azot (la temperatura de 100 °C, σ_{dc} pentru proba **CA** este de $1,6 \times 10^{-12}$ S/m, iar σ_{dc} pentru proba **CA-HBT50** este de $2,7 \times 10^{-12}$ S/m);
- iv) valoarea σ_{dc} a membranelor de celuloză și respectiv celuloză oxidată crește considerabil după încorporarea moleculelor de **HBT** (Figurile 17c și d); această creștere confirmă faptul că migrarea protonilor este favorizată de prezența grupărilor funcționale de tipul: $-\text{COO}^-$ și $-\text{HO}^-$ (la temperatura de 100 °C, σ_{dc} pentru proba **Cox** este de $6,1 \times 10^{-11}$ S/m, iar σ_{dc} pentru proba **Cox-HBT50** este de $1,3 \times 10^{-6}$ S/m);
- v) cele mai mari valori ale σ_{dc} au fost obținute pentru membranele pe bază de **HBT**, chiar și pentru membrana care încorporează cea mai mică cantitate de **HBT** (10%), cu excepția membranelor **Cox** și **Cox-HBT25** (Figura 17d).

Concluzionând, cele mai mari valori ale σ_{dc} sunt obținute pentru membranele de celuloză oxidată, indicând faptul că anionii carboxilat pot fi implicați la proiectarea membranelor pe bază de celuloză ca **PEM** pentru aplicații cu pile de combustie.

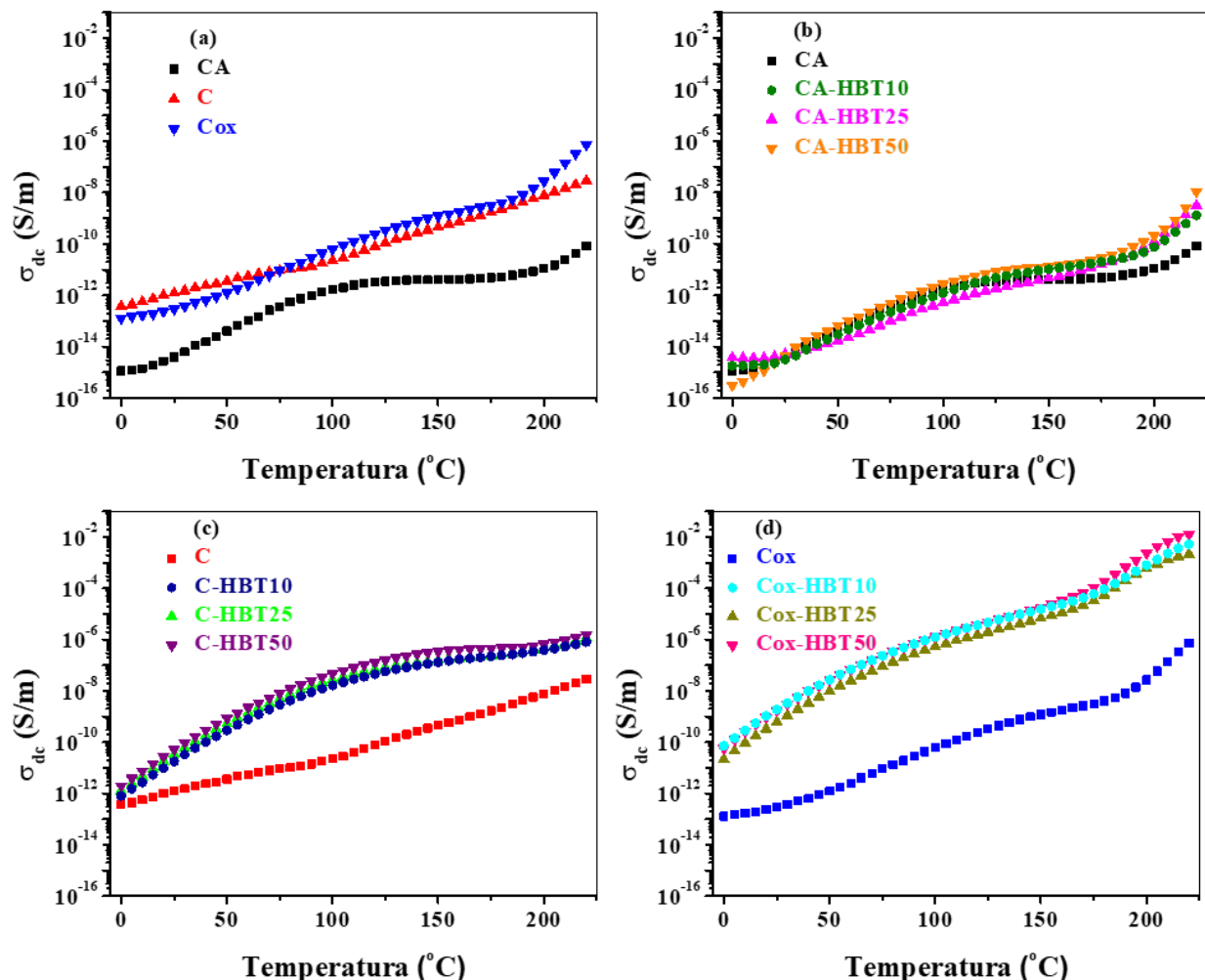


Figura 17. Dependența conductivității de temperatură pentru membranele pe bază de celuloză cu conținut diferit de **HBT**



ACADEMIA ROMANA
Institutul de Chimie Macromoleculara

"PETRU PONI"

Aleea Grigore Ghica Voda, nr. 41 A, 700487 Iasi, Romania
Tel.: 0232-217454; Fax: 0232-211299; e-mail: pponi@icmpp.ro

Tabelul 3. Valorile conductivității σ_{DC} pentru membranele pe bază de celuloză cu conținut diferit de **HBT** la 25 °C și respectiv 100 °C.

Proba	Încărcare HBT (%)	σ_{dc} (S/m)	
		25 °C	100 °C
Acetat de celuloză	0	$3,9 \times E^{-15}$	$1,6 \times E^{-12}$
	10	$3,2 \times E^{-15}$	$1,2 \times E^{-12}$
	25	$5,2 \times E^{-15}$	$5,4 \times E^{-13}$
	50	$4,6 \times E^{-15}$	$2,7 \times E^{-12}$
Celuloză regenerată	0	$1,2 \times E^{-12}$	$2,2 \times E^{-11}$
	10	$1,2 \times E^{-10}$	$7,1 \times E^{-8}$
	25	$3,3 \times E^{-11}$	$2,7 \times E^{-8}$
	50	$5,2 \times E^{-11}$	$4,7 \times E^{-8}$
Celuloză oxidată	0	$2,9 \times E^{-13}$	$6,2 \times E^{-11}$
	10	$1,9 \times E^{-9}$	$1,2 \times E^{-6}$
	25	$1,1 \times E^{-12}$	$1,2 \times E^{-10}$
	50	$1,7 \times E^{-9}$	$1,3 \times E^{-6}$

Impactul estimat al rezultatelor obținute, cu sublinierea celui mai semnificativ rezultat obținut

Cererea de energie portabila care sa alimenteze multitudinea de dispozitive electronice care neinconjoara zilnic atinge cote de nebanuit. Consumatorii sunt din ce in ce mai selectivi, tinand cont de aspectele legate de durata de viata a unui ciclu de incarcare cu energie a unui anumit dispozitiv. In acest context cercetarea in domeniul identificarii unor noi solutii care satisfaca cerintele pietei sunt asidue, preocupand colective de cercetare de pe tot mapamondul. Pilele de combustie pot reprezenta solutia ecologica la aceste cerinte, deoarece este capabila se converteasca energia chimica a unui combustibil in energie electrica, proces care nu produce compusi secundari sau gaze toxice. Elementul central al unui astfel de dispozitiv il reprezinta asa numita membrana conductoare de protoni sau membrana schimbatoare de ioni, care are rolul de a permite protonilor sa migreze la anod la catod, constituind insa o bariera pentru electroni, nevoiti sa urmeze un circuit extern, furnizand astfel energia electrica. In cadrul proiectului EXCELLFUEL, derulat in perioada 2021-2023, am conceput noi tipuri de membrane conductoare de protoni folosind ca materie prima celuloza, un polimer natural regenerabil si biodegradabil. Provocarile cele mai mari in utilizarea celulozei pentru astfel de aplicatii sunt legate de insolubilitatea sa, deci grad de procesabilitate scazut si imposibilitatea de a obtine compozite cu compusii heterociclici care contin azot (cunoscuti ca fiind foarte eficienti in prepararea membranelor, cu rol de „solvent”, similar apei in membranele de tip NAFION). Prin alegerea ca precursor a unui derivat celulozic, si anume acetatul de celuloza, a fost posibil sa incorporam orice cantitate dorita de heterociclu (N-hidroxi benzotriazol, HBT) profitand de faptul ca ambele componente sunt solubile in mai multi solventi organici, precum dimetilformamida, DMF. In aceste conditii am preparat filme de acetat de celuloza cu diverse incarcari de HBT, de la 10% pana la 50%. Urmatoarea etapa a fost cea de conversie a filmelor de acetat de celuloza in celuloza regenerata, printr-un proces de hidroliza alcalina a filmelor preparate anterior. In final, membranele celulozice obtinute au fost transformate in membrane celulozice continand grupari carboxilice (este raportat de catre noi ca celuloza imbogatita cu grupari COOH poseda calitati superioare ca membrana conductoare de protoni). Prin acest ciclu ingenios au putut fi preparate un numar de 15 membrane celulozice diferite (incluzand si membranele martor-fara a avea in componenta HBT), care urmeaza ca in etapa viitoare sa fie analizate printr-o serie larga de determinari privind eficienta lor in aplicatiile preconizate, ca membrane conductoare de protoni pentru pilele de combustie. **Astfel, principala descoperire care a fost posibila datorita finantarii acestui proiect este aceea ca derivatii celulozici care incorporeaza grupari carboxilice (celuloza oxidata) si N-hidroxi benzotriazolul reprezinta tandemul cel mai bun pentru a fi utilizat in construirea membranelor conductoare de protoni.**

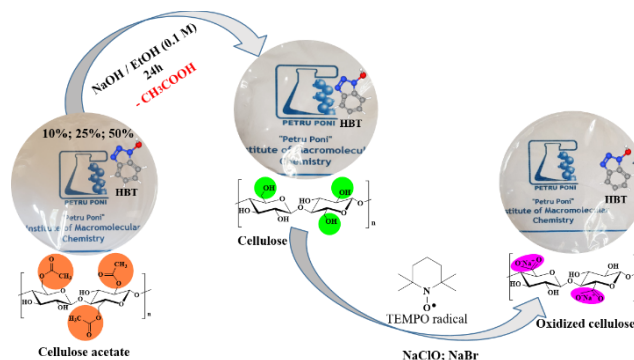


Figura I. Schema de conversie a acetatului de celuloză în celuloză și respectiv celuloză oxidată și aspectul vizual al membranelor hibride preparate utilizând diferite suporturi celulozice cu o încărcare inițială de 10%, 25% și 50% HBT



ACADEMIA ROMANA
Institutul de Chimie Macromoleculara

"PETRU PONI"

Aleea Grigore Ghica Voda, nr. 41 A, 700487 Iasi, Romania
Tel.: 0232-217454; Fax: 0232-211299; e-mail: pponi@icmpp.ro

DISEMINARE

Site-ul proiectului poate fi accesat la adresa: <https://icmpp.ro/projects/12/about.php?id=37>

Prin propunerea de proiect ne-am angajat la realizarea urmatoarelor livrabile:

Indicator	Propus	Realizat
Lucrari stiintifice trimise la publicat	9	11
Prezentari orale la manifestari stiintifice	6	12
Comunicari sub forma de postere la manifestari stiintifice	11	14
Articole stiintifice aparute dupa conferinte	0	1
Initierea unui numar special de catre directorul de proiect in calitate de „Guest editor” la revista „Energies”	1	1

Doresc sa mentionez ca toate aceste livrabile au fost indeplinite 100%, astfel:

Lista lucrarilor stiintifice publicate:

- S. Coseri, * Insights on Cellulose Research in the Last Two Decades in Romania, *Polymers*, 13, 689, 2021. **IF = 5; Q1;** <https://doi.org/10.3390/polym13050689>
- R.I. Baron, G. Biliuta, V. Socoliuc, S. Coseri, * Affordable magnetic hydrogels prepared from biocompatible and biodegradable sources, *Polymers*, 13(11), 1693, 2021. **IF = 5; Q1;** <https://doi.org/10.3390/polym13111693>
- Mihaela Ciopec, Gabriela Biliuta, Adina Negrea, * Narcis Duteanu, * Coseri Sergiu, * Petru Negrea, Makarand Ghangrekar, Testing of chemically activated cellulose fibers as adsorbents for treatment of arsenic contaminated water, *Materials*, 14, 3731, 2021. **IF = 3.4; Q1;** <https://doi.org/10.3390/ma14133731>
- Madalina Elena Culica, Razvan Rotaru, Dana Bejan, Adina Coroaba, Tamilselvan Mohan, Sergiu Coseri*, Cellulose surface modification for improved attachment of carbon nanotubes, *Cellulose*, 29, 6057–6076, 2022. **IF = 5.7; Q1;** <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04640-4>
- Madalina Elena Culica, Andreea-Laura Chibac-Scutaru, Mihai Asandulesa, Violeta Melinte, Corneliu Cojocaru, Sergiu Coseri*, Convertible cellulosic platforms with manageable loads of 1-hydroxybenzotriazole: their preparation and conductive behavior, *Cellulose*, 29, 9847-9863, 2022; **IF = 5.7; Q1;** <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-022-04865-3>
- Ioana A. Duceac, * **Sergiu Coseri***, Chitosan Schiff-Base Hydrogels—A Critical Perspective Review, *Gels*, 8, 779, 2022. **IF = 4.6; Q1;** <https://doi.org/10.3390/gels8120779>
- Yali Liu, Sufeng Zhang, Lei Li, **Sergiu Coseri**, Cellulose nanofiber extraction from unbleached kraft pulp for paper strengthening, *Cellulose*, 30, 3219–3235, 2023. **IF = 5.7; Q1;** <https://doi.org/10.1007/s10570-022-05008-4>
- Mihai Asandulesa, Andreea Laura Chibac-Scutaru*, Madalina Elena Culica, Violeta Melinte, **Sergiu Coseri***, Cellulose-based films with enhanced load of nitrogen containing heterocycles: the impact on the surface morphology and proton conductivity, *Applied Surface Science*, 607, 1550771, 2023; **IF = 6.7; Q1;** <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155077>
- Andreea Laura Chibac-Scutaru*, Sergiu Coseri*, Advances in the use of cellulose-based proton exchange membranes in fuel cell technology: A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 247, 125810, 2023. **IF = 8.2; Q1;** <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125810>



ACADEMIA ROMANA
Institutul de Chimie Macromoleculara

"PETRU PONI"

Aleea Grigore Ghica Voda, nr. 41 A, 700487 Iasi, Romania
Tel.: 0232-217454; Fax: 0232-211299; e-mail: pponi@icmpp.ro

- Fengjiao Zhang, Sufeng Zhang*, Rui Lin, Shuyuan Cui, Xiaokai Jing, **Sergiu Coseri**, Injectable multifunctional carboxymethyl chitosan/hyaluronic acid hydrogel for drug delivery systems, *International Journal of Biological Macromolecules*, 249, 125801, **2023**; **IF** = **8.2**; **Q1**; <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125801>
- Nan Li, Sufeng Zhang*, Yali Liu, Valentin Nica, **Sergiu Coseri**, Surficial modification of cellulose with oleic acid via amidation for developing water-resisting property, *Industrial Crops and Products*, 203, 117214, **2023**; **IF** = **5.9**; **Q1**; <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117214>

* marcheaza autorul (autorii) corespondent(i).

Participarile membrilor proiectului la conferinte, cu prezentari orale sau cu postere sunt accesibile urmand siteul proiectului, la adresa: <https://icmpp.ro/projects/12/about.php?id=37>

Initierea unui numar special de catre directorul de proiect in calitate de „Guest editor” la revista „*Energies*”.

The screenshot shows the 'Energies' journal website. The top navigation bar includes 'Journals / Energies / Special Issues / Natural Polymers Application in Fuel Cell Technology'. On the right, there are two circular badges: 'IMPACT FACTOR 3.252' and 'CITESCORE 5.0'. The main content area features the title 'Special Issue "Natural Polymers Application in Fuel Cell Technology"'. Below the title, there are links for 'Print Special Issue Flyer', 'Special Issue Editors', 'Special Issue Information', 'Keywords', and 'Published Papers'. A paragraph states: 'A special issue of *Energies* (ISSN 1996-1073). This special issue belongs to the section "D2: Electrochem: Batteries, Fuel Cells, Capacitors".' Below this, it says 'Deadline for manuscript submissions: 31 May 2023 | Viewed by 72'. There is a 'Share This Special Issue' section with icons for email, Twitter, LinkedIn, Facebook, and WhatsApp. The 'Special Issue Editor' section lists 'Dr. Sergiu Coseri' with links for 'E-Mail', 'Website', and 'SciProfiles'. It identifies him as 'Guest Editor' and provides his affiliation: '“Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry of Romanian Academy, 41 A, Grigore Ghica Voda Alley, 700487 Iasi, Romania'. His interests are listed as 'polysaccharides; cellulose; bio-based materials' and 'Special Issues, Collections and Topics in MDPI Journals'. A small circular portrait of Dr. Coseri is shown to the right.

Director de proiect:
Dr. ing. Habil., Sergiu Coseri