



ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE CHIMICE
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ
„PETRU PONI”
Domeniul CHIMIE

SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR REȚELE
POLIZAHARIDICE FOTOREACTIVE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:

CS I Dr. Sergiu COȘERI

Student-doctorand:

Ioana-Sabina TRIFAN

2025

ACADEMIA ROMÂNĂ
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de **31 octombrie 2025**, ora **10:00**, în **Sala de Conferințe a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”** din **Iași**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat **„Sinteza și caracterizarea unor rețele polizaharidice fotoreactive”**, autor **Ioana-Sabina Trifan**, în vederea acordării titlului științific de doctor.

PREȘEDINTE: *CS I Dr. Habil. Valeria Harabagiu*

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC: *CS I Dr. Habil. Sergiu Coșeri*

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași

REFERENȚI: *CS II Dr. Diana-Elena Ciolacu*

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași

Prof. Univ. Dr. Rodica-Mihaela Dinică

Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați

Prof. Univ. Dr. Costel Moldoveanu

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica aprecierile și observațiile dumneavoastră. Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

Mulțumiri

*Cu respect și sinceritate doresc a-mi exprima recunoștința conducătorului științific, domnului **Dr. Sergiu Coșeri**, pentru încrederea și indulgența acordată, pentru tot ajutorul oferit pe parcursul stagiului de doctorat, atât pentru elaborarea unei teze consistente, cât și pentru instruirea de a deveni un cercetător iscusit, muncitor și dornic de cunoaștere. Pe lângă perseverența dovedită, în ciuda faptului că cercetarea reprezintă o muncă minuțioasă, cu eventuale obstacole, caracterul jovial și nota de optimism m-au inspirat să-mi depășesc anumite limite. Vă mulțumesc și vă apreciez pentru cercetătorul și liderul care sunteți!*

*Deosebite mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare pe parcursul stagiului de doctorat, doamnei **Dr. Violeta Melinte**, doamnei **Dr. Gabriela Biliuță** și doamnei **Dr. Daniela Ivanov** pentru sprijinul moral și numeroasele informații menite de a mă forma pe plan profesional.*

*Doresc a-mi exprima sincerele mulțumiri membrilor comisiei de doctorat, doamnei **Dr. Diana-Elena Ciolacu**, doamnei **Prof. Dr. Rodica-Mihaela Dinică** și domnului **Prof. Dr. Costel Moldoveanu**, pentru evaluarea conținutului tezei de doctorat și sugestiile oferite, dovedind amabilitate și disponibilitate.*

*Cu mare recunoștință, tuturor colegilor, vechi și noi, din Departamentul de „**Poliadiție și Fotochimie**” le adresez mulțumiri pentru tot ce m-au învățat și sfătuit, atât pe plan profesional, cât și pe plan personal. De asemenea, mulțumesc pentru atmosfera primitoare în care îmi desfășor activitatea de cercetare!*

Le mulțumesc colegilor din celelalte departamente, cu care fie am avut plăcerea să colaborez, să împărtășesc cunoștințe, fie să discut despre diverse subiecte, pentru sfaturi și ajutorul acordat, contribuind în elaborarea tezei de doctorat sau în crearea unui cadru propice de lucru.

*Mulțumiri **Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”** și **Academiei Române** pentru mediul adecvat, dedicat formării profesionale și pentru suportul financiar acordat pe perioada stagiului de doctorat.*

*Plină de emoții, doresc să le mulțumesc **mamei și bunicilor mei** pentru dragostea necondiționată și nemărginită, pentru toate încurajările lor, dar și pentru mustrările necesare. M-*

ați clădit frumos și vă sunt recunoscătoare! Mă simt iubită alături de voi! Veți fi mereu bucuria și liniștea mea, sursa mea de motivație și de „încărcare a bateriilor”!

*De asemenea, doresc a-mi exprima recunoștința pentru **famiile Totolici și Manolescu** care mă susțin și se implică în viața mea pentru a-mi fi cât mai bine. Îmi sunteți tare dragi!*

Prietenelor mele dragi și amicilor mei le sunt profund recunoscătoare pentru loialitate, determinare în a mă sprijini constant și de mulți ani, precum și pentru sinceritatea cu care se bucură pentru reușitele mele. Sunteți minunați!

*Doresc să-i mulțumesc prietenului meu, **Narcis**, pentru încrederea, sprijinul și răbdarea pe care mi le oferă! Alături de tine totul pare mai ușor de rezolvat și mai frumos!*

Vă mulțumesc,
Ioana-Sabina Trifan

Gândul meu nu se îndreaptă numai spre oamenii dragi, dar și spre sufletele necuvântătoare, care mi-au vegheat pașii cu iubire tăcută, și spre Dumnezeu, sursa nevăzută a puterii, speranței și inspirației ce mi-au călăuzit drumul.

CUPRINS

INTRODUCERE	10
PARTEA I: STUDIUL LITERATURII DE SPECIALITATE - STADIUL CURENT AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL TEZEI DE DOCTORAT	15
1. Importanța polizaharidelor și derivaților funcționali ai acestora în contextul lumii contemporane	15
1.1. Generalități	15
1.2. Principalii reprezentanți ai polizaharidelor utilizați în prezentul studiu	15
1.2.1 Celuloza – structură, morfologie, conformație și proprietăți	15
1.2.1.1. Structura moleculară a celulozei	15
1.2.1.2. Structura supramoleculară a celulozei	18
1.2.2. Derivații funcționali ai celulozei. Acetatul de celuloză – structură și proprietăți	20
1.2.3. Pululanul – structură și proprietăți	21
1.3. Reacțiile de oxidare selectivă a polizaharidelor	21
1.3.1. Oxidarea polizaharidelor mediată de radicalii nitroxilici stabili	22
1.3.2. Oxidarea polizaharidelor mediată de radicalii nitroxilici generați <i>in situ</i>	25
1.3.3. Oxidarea polizaharidelor în prezența periodatului de sodiu	26
1.3.4. Oxidarea polizaharidelor în prezența radicalului TEMPO și a periodatului de sodiu	27
1.4. Alte reacții specifice polizaharidelor	28
1.4.1. Reacțiile chimice caracteristice celulozei	28
1.4.2. Reacțiile chimice caracteristice pululanului	28
1.5. Modificarea caracterului fizico-chimic al polizaharidelor în urma reacțiilor de funcționalizare	29
1.5.1. Influența grupărilor carbonilice	29
1.5.2. Influența grupărilor carboxilice	29
1.5.3. Influența grupărilor fotosensibile grefate pe lanțurile polizaharidice	29
2. Rețele polizaharidice fotoreactive	31
2.1. Hidrogeluri fotoreactive ale polizaharidelor modificate chimic	31
2.1.1. Generalități	31
2.1.2. Hidrogeluri cu componente naturale	32
2.1.2.1. Hidrogeluri pe bază de polizaharide	32
2.1.2.2. Hidrogeluri biosintetice pe bază de polizaharide modificate chimic. Hidrogeluri biosintetice hibride	33
2.1.2.3. Hidrogeluri interpenetrante pe bază de polizaharide modificate chimic cu secvențe fotopolimerizabile și alți polimeri – naturali sau sintetici	33
2.2. Compozite hibride ale polizaharidelor funcționalizate, cu proprietăți fotocatalitice	34
2.2.1. Generalități	34
2.2.2. Compuși componenți ai nanocompozitelor hibride	35
2.2.2.1. Compuși anorganici cu activitate fotocatalitică. Cazul oxizilor metalici	35
2.2.2.2. Polizaharide cu funcțiuni fotosensibile grefate. Cazul grupărilor metacrilice	37
2.2.2.3. Nanoparticule metalice cu efect de rezonanță plasmonică localizată, generate fotochimic <i>in situ</i> . Cazul metalelor nobile	38
2.3. Importanța reacțiilor fotochimice în care sunt implicate polizaharide cu secvențe fotopolimerizabile	39

2.3.1. Fotoinițiatori	39
2.3.2. Mecanismul reacției de fotopolimerizare radicalică	40
3. Aplicații ale hidrogelurilor și materialelor compozite pe bază de polizaharide	41
3.1. Utilizarea materialelor compozite fotoreactive pentru tratarea apelor contaminate ..	41
3.1.1. Principalele categorii de poluanți existenți în apele poluate	41
3.1.2. Fotodegradarea poluanților organici cu ajutorul compozitelor hibride. Principiu și mecanism	41
3.2. Utilizarea hidrogelurilor polizaharidice multi-reticulate injectabile în administrarea și eliberarea controlată a medicamentelor	42
3.3. Dezvoltarea de chemosenzori ai ionilor metalici prin studii de fluorescență	43
3.3.1. Noțiuni despre compuși fluorescenți	43
3.3.2. Influența ionilor metalici asupra fluorescenței compușilor	45
4. Concluzii desprinse în urma studiului de literatură	46
PARTEA II – CONTRIBUȚII PROPRII: DESIGNUL, SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR REȚELE FOTOREACTIVE CU COMPONENTE POLIZAHARIDICE	48
1. Polizaharide utilizate pentru designul materialelor fotoreactive	50
2. Materiale polizaharidice cu activitate fotochimică	51
2.1. Nanocompozite fotoreticulate, pe bază de acetat de celuloză, oxid de ceriu și metale nobile	51
2.1.1. Proiectarea nanocompozitelor	51
2.1.2. Caracterizarea fizico-chimică a derivaților uretan-metacrilici și a nanocompozitelor hibride	54
2.1.2.1. Caracterizarea fizico-chimică a derivaților uretan-metacrilici	54
2.1.2.1.1. Investigarea reacției de funcționalizare a acetatului de celuloză prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, cu sau fără modul de reflectanță totală atenuată (Spectroscopie ATR-FTIR)	54
2.1.2.1.2. Investigarea reacției de funcționalizare a acetatului de celuloză prin spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară (Spectroscopie RMN)	55
2.1.2.1.3. Difractometrie de raze X (Analiză XRD)	57
2.1.2.1.4. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	57
2.1.2.1.5. Analiză termogravimetrică (Analiză TG)	59
2.1.2.1.6. Măsurători ale unghiului de contact format cu apa	60
2.1.2.2. Caracterizarea fizico-chimică a nanocompozitelor hibride	61
2.1.2.2.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflectanță totală atenuată (Spectroscopie ATR-FTIR)	61
2.1.2.2.2. Difractometrie de raze X (Analiză XRD)	62
2.1.2.2.3. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	63
2.1.2.2.4. Microscopie electronică de transmisie (Analiză TEM)	67
2.1.2.2.5. Analiză termogravimetrică (Analiză TG)	67
2.1.2.2.6. Investigarea rezistenței la tracțiune	68
2.1.2.2.7. Spectroscopie UV-vis	69
2.1.3. Studiul cineticii de fotopolimerizare a derivaților uretan-metacrilici	73
2.1.3.1. Investigarea cineticii de fotopolimerizare a derivaților uretan-metacrilici ai acetatului de celuloză	73

2.1.3.2. Investigarea cineticii de fotopolimerizare a derivaților uretan-metacrilici ai acetatului de celuloză în amestec cu compuși fotopolimerizabili	76
2.1.4. Aplicații – descompunerea fotochimică a poluanților organici din apele poluate	82
2.1.4.1. Poluanții organici selectați pentru experimentele de fotodegradare	82
2.1.4.2. Studiul activității fotocatalitice a nanocompozitelor hibride	83
2.1.4.2.1. Experimente de control pentru investigarea activității fotocatalitice a filmelor polimerice fără nanoparticule anorganice asupra soluțiilor de poluanți)	89
2.1.4.2.2. Fotodegradarea soluțiilor mixte de poluanți (amestecuri binare)	89
2.1.4.2.3. Fotodegradarea poluantului verde de briliant din soluții apoase și soluții tampon	89
2.1.4.2.4. Investigarea eficienței de reutilizare a filmelor nanocompozite pentru degradarea fotochimică a poluanților	90
2.1.5. Concluzii	92
2.2. Hidrogeluri injectabile, reticulate fotochimic, pe bază de celuloză și gelatină	93
2.2.1. Proiectarea hidrogelurilor	93
2.2.2. Caracterizarea compușilor din compoziția hidrogelurilor	96
2.2.2.1. Investigarea structurală a derivaților celulozici obținuți prin reacția de oxidare a celulozei și reacția de metacrilare a compusului sintetizat cu anhidrida metacrilică	96
2.2.2.1.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier și modul de reflectanță totală atenuată (Spectroscopie ATR-FTIR)	96
2.2.2.1.2. Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară (Spectroscopie RMN)	97
2.2.2.2. Investigarea structurală a derivaților de hidroxipropilceluloză obținuți prin reacția de oxidare a hidroxipropilcelulozei (HPC) și reacția de metacrilare a compusului sintetizat cu anhidrida metacrilică	97
2.2.2.2.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier și modul de reflectanță totală atenuată (Spectroscopie ATR-FTIR)	97
2.2.2.2.2. Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară (Spectroscopie RMN)	98
2.2.2.3. Investigarea structurală a gelatinei metacrilate	99
2.2.2.3.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier și modul de reflectanță totală atenuată (Spectroscopie ATR-FTIR)	99
2.2.2.3.2. Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară (Spectroscopie RMN)	100
2.2.3. Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a hidrogelurilor	101
2.2.3.1. Prepararea hidrogelurilor	101
2.2.3.2. Caracterizarea fizico-chimică a hidrogelurilor sintetizate	101
2.2.3.2.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier și modul de reflectanță totală atenuată (Spectroscopie ATR-FTIR)	101
2.2.3.2.2. Microscopie electronică de baleiaj (Analiză SEM)	102
2.2.3.2.3. Studiul comportării în apă a hidrogelurilor	107
2.2.3.2.4. Teste de degradare a hidrogelurilor fotoreticulate	112
2.2.3.2.5. Studii de injectabilitate	114
2.2.4. Perspective de aplicabilitate a hidrogelurilor	114
2.2.5. Concluzii	115
2.3. Hidrogeluri pe bază de derivați oxidați ai celulozei sau pululanului, funcționalizați cu amine aromatice	115
2.3.1. Proiectarea hidrogelurilor	115

2.3.2. Caracterizarea fizico-chimică a hidrogelurilor	118
2.3.2.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier și modul de reflectanță totală atenuată (Spectroscopie ATR-FTIR)	118
2.3.2.1.1. Investigarea procesului de oxidare a celulozei și pululanului	118
2.3.2.1.2. Investigarea reacțiilor de cuplare ale derivaților oxidați de celuloză și pululan cu aminele aromatice	120
2.3.2.2. Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară (Spectroscopie RMN).....	122
2.3.2.2.1. Investigarea procesului de oxidare a pululanului	122
2.3.2.2.2. Investigarea reacțiilor de cuplare ale derivaților oxidați de pululan cu aminele aromatice	125
2.3.3. Aplicații – determinarea capacității de detecție a ionilor metalici din apele poluate de către derivatul de pululan cu grupări nitrilice	128
2.3.3.1. Investigarea derivatului de pululan cu grupări nitrilice prin spectroscopie în ultraviolet și vizibil (spectroscopie UV-vis) înainte de fluorescență	130
2.3.3.2. Investigarea derivatului de pululan cu grupări nitrilice prin spectroscopie de fluorescență	131
2.3.3.2.1. Investigarea fluorescenței 4-aminobenzonitrilului și a compusului de cuplare dintre acesta și pululanul oxidat	131
2.3.3.2.2. Studii de selectivitate competitivă pentru ionii de Fe^{3+}	145
2.3.3.2.3. Determinarea randamentului cuantic	147
2.3.3.2.4. Determinarea stoechiometriei și a constantei de asociere dintre grupările nitril și ionii metalici	147
2.3.3.3. Investigarea derivatului de pululan cu grupări nitrilice prin spectroscopie în ultraviolet și vizibil (spectroscopie UV-vis) după fluorescență	149
2.3.4. Investigarea proprietăților fluorescente ale derivaților oxidați și cuplați ai pululanului	150
2.3.4.1. Spectroscopie în ultraviolet și vizibil (Spectroscopie UV-vis)	150
2.3.4.2. Spectroscopie de fluorescență	152
2.3.5. Concluzii	153
2.4. Hidrogeluri cu reticulări multiple, pe bază de derivați de pululan, alcool polivinilic și acid 3-aminoboronic	155
2.4.1. Proiectarea hidrogelurilor	155
2.4.2. Caracterizarea fizico-chimică a hidrogelurilor	157
2.4.2.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier și modul de reflectanță totală atenuată (Spectroscopie ATR-FTIR)	157
2.4.2.2. Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară (Spectroscopie RMN)	161
2.4.2.3. Microscopie electronică de baleiaj (Analiză SEM)	165
2.4.2.4. Studiul comportării în apă a hidrogelurilor	171
2.4.2.5. Teste de determinare a densității și porozității hidrogelurilor	176
2.4.2.6. Difracție de raze X (Analiză XRD)	177
2.4.3. Aplicații – perspective	179
2.4.4. Concluzii	180
3. Materiale, pregătirea probelor, tehnici de analiză și aparatură necesare în realizarea experimentelor	181
3.1. Materiale	181
3.2. Sinteze	183

3.2.1. Nanocompozite fotoreticulate, pe bază de acetat de celuloză, oxid de ceriu și metale nobile	183
3.2.1.1. Sinteza de derivați uretan-metacrilici ai acetatului de celuloză	183
3.2.1.2. Sinteza de rețele fotoreticulate pe bază de derivați uretan-metacrilici ai acetatului de celuloză	184
3.2.1.3. Sinteza de rețele fotoreticulate pe bază de derivați uretan-metacrilici ai acetatului de celuloză și derivat uretan-metacrilic al polipropilen glicolului sau derivat uretan-metacrilic al uleiului de ricin	184
3.2.1.4. Sinteza de materiale compozite pe bază de acetat de celuloză, ulei de ricin, oxid de ceriu și nanoparticule de aur, argint sau paladiu, generate <i>in situ</i>	185
3.2.2. Hidrogeluri fotoreticulate pe bază de derivați celulozici și gelatină metacrilică ..	185
3.2.2.1. Sinteza celulozei trioxidate prin reacția de oxidare în prezența radicalului TEMPO, a bromurii de sodiu, hipocloritului de sodiu și a periodatului de sodiu	185
3.2.2.2. Sinteza derivatului oxidat al hidroxipropilcelulozei prin reacția de oxidare cu hipocloritul de sodiu	186
3.2.2.3. Sinteza derivatului metacrilic prin reacția de oxidare a celulozei trioxidate cu anhidrida metacrilică	186
3.2.2.4. Sinteza derivatului metacrilic prin reacția de oxidare a hidroxipropilcelulozei oxidate cu anhidrida metacrilică	186
3.2.2.5. Sinteza derivatului metacrilic de gelatină	186
3.2.2.6. Prepararea hidrogelurilor fotoreticulate pe bază de derivați celulozici metacrilici și gelatină metacrilică	187
3.2.3. Hidrogeluri pe bază de derivați oxidați ai celulozei sau pululanului, funcționalizați cu amine aromatice	187
3.2.3.1. Sinteza derivaților carboxilici de celuloză și pululan prin reacția de oxidare a polizaharidei în prezență de TEMPO, hipoclorit de sodiu și bromură de sodiu (sistem TEMPO/NaClO/NaBr)	187
3.2.3.2. Sinteza derivaților 2,3-dialdehidici ai celulozei și pululanului prin reacția de oxidare a polizaharidei în prezență de periodat de sodiu	187
3.2.3.3. Sinteza derivaților amidici de celuloză și pululan prin reacția de cuplare a derivaților carboxilici cu 4-aminoacetofenonă sau 4-aminobenzonitril	187
3.2.3.4. Sinteza derivaților iminici ai celulozei și pululanului, de tip baze <i>Schiff</i> , prin reacția de cuplare a derivaților polizaharidici 2,3-dialdehidici cu 4-aminobenzonitril sau 4-aminoacetofenonă	188
3.2.3.5. Etapele protocolului de lucru adoptat pentru realizarea reacțiilor de oxidare și a reacțiilor de cuplare suferite de celuloză și pululan	189
3.2.4. Hidrogeluri injectabile cu reticulări multiple, pe bază de derivați de pululan, alcool polivinilic și acid 3-aminoboronic	190
3.2.4.1. Sinteza derivatului carboxilic al pululanului prin reacția de oxidare a pululanului în prezență de TEMPO, hipoclorit de sodiu și bromură de sodiu (sistem TEMPO/NaClO/NaBr)	190
3.2.4.2. Sinteza derivatului dialdehidic al pululanului prin reacția de oxidare a pululanului în prezență de periodat de sodiu	190
3.2.4.3. Sinteza derivatului amidic prin reacția de cuplare a 6-carboxipulanului cu acidul 3-aminofenilboronic	190
3.2.4.4. Sinteza derivatului iminic, de tip bază <i>Schiff</i> , prin reacția de oxidare a pululanului 2,3-dialdehidic cu acidul 3-aminofenilboronic	191

3.2.4.5. Prepararea hidrogelurilor din 6-carboxipululan sau derivatul amidic al 6-carboxipululanului și alcoolul polivinilic	191
3.2.4.6. Prepararea hidrogelurilor din pululanul 2,3-dialdehidic sau derivatul iminic al pululanului 2,3-dialdehidic și alcoolul polivinilic	191
3.3. Tehnici de analiză utilizate pentru caracterizarea hidrogelurilor sintetizate și a componentelor individuale	191
3.3.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier și modul de reflectanță totală atenuată (Spectroscopie ATR-FTIR)	191
3.3.2. Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară (Spectroscopie RMN)	192
3.3.3. Difractometrie de raze X (Analiză XRD)	192
3.3.4. Microscopie electronică de baleiaj (Analiză SEM)	192
3.3.5. Microscopie electronică de transmisie (Analiză TEM)	193
3.3.6. Analiză termogravimetrică (Analiză TG)	193
3.3.7. Calorimetrie diferențială de scanare (Analiză DSC)	193
3.3.8. Măsurători pentru investigarea rezistenței la tracțiune	193
3.3.9. Măsurători ale unghiului de contact cu apa pentru investigarea proprietăților de umectare	194
3.3.10. Spectroscopie în ultraviolet și vizibil (Spectroscopie UV-vis)	194
3.3.10.1. Investigarea proprietăților optice ale nanocompozitelor hibride	194
3.3.10.2. Experimente realizate pentru testarea activității fotocatalitice a nanocompozitelor hibride	194
3.3.10.2.1. Condiții de evaluare a activității fotocatalitice a filmelor compozite ...	195
3.3.10.2.2. Experimente de control pentru investigarea activității fotocatalitice a filmelor polimerice fără nanoparticule anorganice asupra soluțiilor de poluanți	195
3.3.10.2.3. Fotodegradarea soluțiilor mixte de poluanți (amestecuri binare)	195
3.3.10.2.4. Fotodegradarea poluantului verde de briliant din soluții apoase și soluții tampon	196
3.3.10.2.5. Investigarea eficienței de reutilizare a filmelor nanocompozite pentru degradarea fotochimică a poluanților	196
3.3.11. Spectroscopie de fluorescență	196
3.3.11.1. Prepararea soluțiilor de stingători și a soluțiilor de derivat al pululanului cu grupări nitrilice și stingător	196
3.3.11.2. Înregistrarea fluorescenței soluției blank și calculul limitei de detecție (LOD)	197
3.3.11.3. Prepararea soluțiilor pentru determinarea selectivității polimerului	197
3.3.11.4. Determinarea randamentului cuantic pentru soluțiile de derivat de pululan cu grupări nitrilice, individual sau în prezență de Fe^{3+} și Cu^{2+}	197
3.3.11.5. Determinarea stoechiometriei dintre derivatul de pululan cu grupări nitrilice al pululanului și ioni Fe^{3+}	198
3.3.12. Teste efectuate asupra hidrogelurilor sintetizate	198
3.3.12.1. Studiul comportării în apă a hidrogelurilor	198
3.3.12.2. Teste de determinare a densității și porozității hidrogelurilor	198
3.3.12.3. Teste de degradare efectuate asupra hidrogelurilor	198
CONCLUZII GENERALE.....	199
BIBLIOGRAFIE	204

INTRODUCERE

Compușii macromoleculari de tipul biopolimerilor continuă să fie studiați cu interes datorită multiplelor avantaje oferite de proprietățile lor remarcabile, dintre care se remarcă lipsa toxicității și imensa lor varietate structurală și disponibilitate în natură, biocompatibilitate, etc. Polizaharidele reprezintă una dintre clasele de polimeri naturali cu cea mai mare dinamică în cercetare și exploatare, datorită trăsăturilor enumerate mai sus, dar și a potențialului lor deosebit pentru implementare în multe aplicații. Este demn de remarcat că utilizarea polimerilor naturali în viața de zi cu zi a oamenilor, și anume a polizaharidelor, a fost documentată încă din cele mai vechi timpuri, cu mult înainte ca structura, formulele și compozițiile acestora să fie descomperate. Drept exemplu, celuloza nativă reprezentat un material cu o mare însemnătate și utilizarea în activitățile zilnice ale oamenilor, indiferent de sursa din care aceasta a provinit (lemn, bumbac, alge, etc.), o dovadă în acest sens fiind reprezentată de fabricarea papirusurilor – utilizat ca material pentru însemnări de către egiptenii antici. Modificarea structurilor polizaharidelor, prin reacțiile chimice la care acestea participă, determină apariția de noi structuri, implicit compuși noi – derivați funcționali.

Cercetarea actuală în domeniul chimiei polimerilor, efectuată în laboratoarele din întreaga lume, are drept scop nu doar obținerea și caracterizarea unor noi monomeri și, implicit, realizarea de noi tipuri de polimeri, dar mai ales, identificarea și valorizarea polimerilor deja raportați în literatura de specialitate în noi aplicații care să satisfacă nevoile tehnologice din ce în ce mai înalte ale diverselor industrii. Așa după cum este sugerat și prin numele prezentei teze de doctorat – **„Sinteza și caracterizarea unor rețele polizaharidice fotoreactive”** – **obiectivul principal** al studiului și al elaborării tezei de doctorat, în cadrul **departamentului de „Poliadiție și fotochimie”**, a vizat obținerea și valorificarea unor polimeri noi, pe bază de polizaharide prin introducerea unor secvențe structurale specifice, capabile să le ofere acestora caracter fotochimic. În acest mod, are loc o mărire considerabilă a domeniului de aplicabilitate în care polizaharidele și derivații acestora ar putea să fie utilizați. Printre cele mai uzuale aplicații ale polimerilor cu proprietăți fotochimice sunt cele care se referă la tratarea apelor poluate, poluanții fiind reprezentați de coloranții industriali și substanțele medicamentoase, sau la fabricarea de diverse dispozitive medicale. Ținând cont de aceste domenii emergente, materialele polimerice dezvoltate și investigate în cadrul acestei teze au fost testate pentru a fi utilizate în astfel de aplicații.

Partea introductivă a tezei de doctorat, prezintă în mod detaliat informații despre compușii polizaharidici, cu accent pe acele polizaharide care au fost utilizate în activitatea experimentală, dar și principalele reacții chimice ale acestora, reacții care stau la baza sitezei de noi polimeri fotoreactivi cu aplicații diverse. Accentul este pus preponderent pe aspectele „cheie” care guvernează domeniul polimerilor fotoreactivi: studiul și înțelegerea caracteristicilor structurale ce conferă proprietăți fotochimice, evaluarea și valorificarea proprietăților dobândite de materialele finale. **Partea teoretică** este divizată în patru capitole; primul capitol reliefează importanța polizaharidelor și a derivaților funcționali în contextul lumii contemporane, prin prezentarea structurii, morfologiei, conformației și a proprietăților celor două polizaharide amplu studiate în prezenta teză: celuloza și pululanul. Nu sunt neglijăți nici derivații funcționali ai acestor două polizaharide. După aceste secțiuni, o amplă parte este dedicată reacțiilor chimice principale în care celuloza și pululanul sunt implicate, precum și modalitatea cum aceste reacții influențează proprietățile fizico-chimice ale acestora. Capitolul al doilea este consacrat rețelelor polizaharidice fotoreactive. Sunt discutate în principal hidrogelurile fotoreactive ale polizaharidelor modificate chimic, fiind încercată o clasificare a acestor hidrogeluri în funcție de componentele introduse și proprietățile fotocatalitice. În încheierea capitolului al doilea este comentată importanța reacțiilor fotochimice prin care se obțin hidrogeluri și compozite polimerice pe bază de polizaharide cu secvențe fotopolimerizabile, fiind trecuți în revistă inițiatorii și fotoinițiatorii utilizați în astfel de procese, dar și mecanismul reacției de fotopolimerizare radicalică. Capitolul al treilea se referă la partea de aplicații ale hidrogelurilor și ale materialelor compozite pe bază de polizaharide modificate chimic, accentul fiind pus pe acele aplicații prioritare: utilizarea materialelor compozite fotoreactive pentru tratarea apelor contaminate, utilizarea hidrogelurilor polizaharidice multi-reticulate injectabile în administrarea și eliberarea controlată a medicamentelor, dar și dezvoltarea de chemosenzori ai ionilor metalici prin studii de fluorescență. În ultimul capitol (capitolul al patrulea) al părții introductive sunt prezentate principalele concluzii despre subiectul abordat în teza de doctorat.

A doua parte a tezei de doctorat cuprinde **elementele de originalitate**, datele experimentale acumulate în cursul stadiului de pregătire a tezei, date care au fost prelucrate, analizate, discutate, care au stat la baza lucrărilor științifice publicate din portofoliul tezei de

doctorat. În încercarea de a cristaliza principalele direcții de cercetare care au fost abordate pe parcursul tezei de doctorat, aş putea evidenția următoarele:

- ❖ Sinteza de derivați de acetat de celuloză fotopolimerizabili sub formă de filme fotoreticulate și investigarea proprietăților acestor filme
- ❖ Sinteza unor materiale cu proprietăți fotocatalitice pe bază de acetat de celuloză și evaluarea capacității lor de descompunere a coloranților organici
- ❖ Sinteza de derivați fotopolimerizabili ai celulozei, hidrogelurilor injectabile și studiul proprietăților caracteristice
- ❖ Sinteza de derivați funcționali ai pululanului cu caracter fluorescent cu rol de chemosenzori pentru ioni metalici

Primele două direcții alcătuiesc un capitol consistent al tezei de doctorat în care sunt descrise etapele necesare pentru designul unor nanocompozite care să servească drept catalizatori fotochimici pentru descompunerea coloranților organici. Un prim pas a fost cel de a efectua reacții între acetatul de celuloză și un compus izocianic cu grupări fotopolimerizabile de tip metacrilic cu scopul de a obține derivați cu grade de funcționalizare diferite. Aceștia din urmă, prin iradiere, au condus la formarea de filme polimerice fotoreticulate cu grade de reticulare variate. Filmele obținute nu au provenit doar de la derivații de acetat metacrilici, ele au fost obținute și prin combinarea înainte de iradiere a acestor derivați cu alți compuși macromoleculari cu grupări fotopolimerizabile și mase moleculare relativ mici pentru a realiza o compoziție cât mai versatilă a compozitelor. Caracterul fotocatalitic al compozitelor finale a fost dat de introducerea unor oxizi metalici și nanoparticule de metale nobile (compuși anorganici consacrați pentru activitatea lor fotocatalitică) în matricea polimerică. Activitatea fotocatalitică a nanocompozitelor a fost testată în degradarea a patru coloranți organici și s-a dovedit eficiența acestora în descompunerea colorantului verde de briliant. Teste adiționale, precum descompunerea unor amestecuri binare de coloranți, au fost efectuate cu scopul de investiga pe deplin proprietățile fotocatalitice. **O altă direcție** de cercetare a presupus sinteza unor hidrogeluri, pe bază de celuloză sau hidroxipropilceluloză și gelatină modificată, cu proprietăți injectabile, care să aibă potențialul de aplicabilitate în vindecarea țesuturilor osoase. Valorificarea acestor materiale în aplicații medicale se poate explica prin secvențele structurale fotopolimerizabile introduse în structură prin reacții chimice în cascadă: oxidarea polizaharidelor cu agenți de oxidare diferiți (radical TEMPO și periodat de sodiu – NaIO_4 –

pentru celuloză și hipoclorit de sodiu – NaClO – pentru derivatul său), urmate de reacții ale acestor produși oxidați, dar și a gelatinei cu anhidrida metacrilică. De asemenea, studiile efectuate pentru investigarea degradării în soluții care mimează fluidele biologice, a capacității de absorbție a lichidelor și a proprietăților de injectabilitate au demonstrat faptul că hidrogelurile în cauză sunt fezabile unor astfel de aplicații, însă la aceste experimente sunt necesare studii complementare, care vor face obiectul cercetărilor mele viitoare. Utilizarea pululanului în prepararea de polimeri cu secvențe fotopolimerizabile nu a fost una întâmplătoare, această polizaharidă având o serie de proprietăți unice în comparație cu alte polizaharide, precum: biocompatibilitate, biodegradabilitate, ușurința de a forma filme, solubilitate în apă, lipsa toxicității. Obținerea noilor derivați polimerici, pe baza de pululan, s-a realizat în două etape: oxidarea cu agenți de oxidare diferiți (radicalul TEMPO sau periodatul de sodiu – NaIO₄) și reacții de cuplare între grupările nou-formate (carboxilice, respectiv carbonilice) din derivații oxidați și amine aromatice. Caracterul fluorescent a fost cu ușurință evidențiat în cazul derivatului de pululan cu legături iminice și grupări nitril, pentru care a fost investigată, cu ajutorul studiilor de fluorescență, capacitatea de detecție a ionilor metalici și s-a dovedit că are afinitate puternică pentru ionii de fier trivalent (Fe³⁺) și apoi de cupru (Cu²⁺). Astfel de ioni metalici sunt regăsiți în apele poluate și predispun organismele vii la afecțiuni grave odată ingerați. Au fost necesare mai multe teste pentru a confirma capacitatea compusului fluorescent de a capta ionii metalici, însă o dovadă consistentă este sesizată din spectrele de fluorescență, când, prin adăugarea de ioni metalici în soluția de polimer, este redusă intensitatea benzii de emisie. Pe lângă direcțiile discutate anterior, teza conține și un **subcapitol dedicat** sintezei și caracterizării fizico-chimice a hidrogelurilor injectabile, multireticulate (reticulări fizice și chimice), pe bază de pululan și alcool polivinilic (PVA). În cadrul acestui experiment, hidrogelurile au fost obținute prin efectuarea unor reacții între PVA și pululanul precedent oxidat folosind TEMPO sau NaIO₄ (cu reticulări esterice provenite de la grupările carboxilice și/sau legături de hidrogen) sau PVA și produșii de cuplare dintre derivații oxidați de pululan și un derivat al acidului boronic (legături de hidrogen, legături esterice provenite de la grupările carboxilice sau de la acidul boronic și legături amidice sau iminice). Prin acest studiu am dorit să expun avantajele pentru care aceste hidrogeluri pot fi utilizate în mod similar cu compozitele dezvoltate în primele două direcții de cercetare, putând fi matrici suport pentru nanoparticulele metalice. Perspectivile de viitor se referă la

introducerea de secvențe fotosensibile pentru a forma și alt tip de reticulări, pe lângă cele existente – reticulări fotochimice.

Studiile ce alcătuiesc conținutul tezei tratează mai multe aspecte, din diferite ramuri ale chimiei (macromoleculară și organică prin reacțiile efectuate, anorganică prin prepararea unor soluții de compuși anorganici și manipularea unor săruri, coordinativă prin investigarea complexilor chimici, analitică prin tehnicile de analiză utilizate), ce se împletesc într-o anumită măsură cu alte științe exacte (biologie, matematică). Dintre concluziile care se pot desprinde din studiile discutate în cadrul tezei de doctorat se evidențiază rolul avut de compușii cu proprietăți fotochimice în diverse aplicații, care sunt diferite, în funcție de grupările funcționale și secvențele structurale introduse în polizaharidele de plecare (grupări metacrilice, iminice, nitril, cetonice, nuclee benzenice). Teza de doctorat conține **220** pagini, **155** de figuri, **25** de tabele, **14** formule matematice și **136** de referințe.

PARTEA II – CONTRIBUȚII PROPRII

DESIGNUL, SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR REȚELE FOTOREACTIVE CU COMPONENTE POLIZAHARIDICE

1. POLIZAHARIDE UTILIZATE PENTRU DESIGNUL MATERIALELOR FOTOREACTIVE

O parte dintre derivații polizaharidici sunt recunoscuți prin capacitatea lor de gelifiere, formând hidrogeluri sau organogeluri, în timp ce din alte tipuri de derivați se obțin rețele polimerice fotoreticulate, fiecare găsindu-și aplicațiile corespunzătoare, conform cu proprietățile pe care le posedă. Astfel, este foarte important ca atunci când se dorește proiectarea și designul unui nou material să se țină cont în mod decisiv de proprietățile fizice și reologice ale polizaharidelor sau derivaților acestora care vor fi utilizate în realizarea acelui material, aceste proprietăți dictând, în mod hotărâtor, proprietățile finale ale produsului [87]. În cadrul părții experimentale, care prezintă contribuția proprie, polizaharidele utilizate au fost celuloza, împreună cu doi derivați ai săi - acetatul de celuloză și hidroxipropilceluloza-, și pululanul. Motivele principale pentru care aceste polizaharide au fost utilizate în studiul de față sunt diferențele structurale dintre celuloză și pululan, solubilitatea crescută a pululanului în apă în comparație cu cea a celorlalte polizaharide, implicit celuloza (insolubilă în acest solvent) și faptul că celuloza este cel mai răspândit biopolimer, dar și proprietățile comune cum ar fi: regenerabilitatea, biocompatibilitatea și biodegradabilitatea.

2. MATERIALE POLIZAHARIDICE CU ACTIVITATE FOTOCHIMICĂ

2.1. Nanocompozite fotoreticulate, pe bază de acetat de celuloză, oxid de ceriu și metale nobile

2.1.1. Proiectarea nanocompozitelor

Acest subcapitol descrie sinteza de compozite hibride prin crearea unor heterojoncțiuni între compușii organici și cei anorganici aleși drept componente. Pentru a forma componenta organică a compozitelor, diacetatul de celuloză a fost ales în locul celulozei deoarece prezintă o solubilitate crescută față de aceasta în solvenții organici [87]. Astfel, **primul experiment (Figura 1)** a constat în realizarea unei serii de reacții chimice între acetatul de celuloză (CA) solubilizat în THF și metacrilatul de 2-izocianatoetil (2-IEMA), în prezența catalizatorului dilaurat de dibutilstaniu (DD), în urma cărora s-au obținut derivați funcționali ai acetatului, conținând grupări metacrilice, grefate prin legături uretanice, cu grade de funcționalizare de 5% (CA-M5), 10% (CA-M10), 25% (CA-M25), 50% (CA-M50) și 100% (CA-M100) [88]. Importanța grefării acestor grupări pendante s-a datorat faptului că sunt fotosensibile, iar adăugarea de fotoinițiatorului Irgacure 819 și iradierea cu o sursă de lumină UV au permis reticularea și obținerea unor materiale cu rezistență și durabilitate mărite, care să servească drept matrici pentru includerea de nanoparticule de fotocatalizator. Pentru obținerea filmelor reticulabile sub acțiunea luminii UV a fost studiată prin spectroscopie FTIR fotocomportarea derivaților celulozici funcționalizați cu unități metacrilice. A fost evaluat gradul de conversie (CD(%)) a legăturii duble prin monitorizarea intensității benzilor de absorbție caracteristice legaturii duble metacrilice ce suferă importante modificări spectrale pe parcursul iradierii UV. Întrucât valorile obținute pentru CD(%) au fost moderate, s-a optat pentru a crește gradul de reticulare al derivaților prin utilizarea unui al doilea compus macromolecular, utilizat ca și comonomer–derivatul uretan-metacrilic al uleiului de ricin (CO-UDMA) sau derivatul uretan-metacrilic al polipropilen glicolului (PPG-M) [87,89]. Conform studiilor, CO-UDMA s-a dovedit a avea o fotoreactivitate mărită, devenind un candidat perfect pentru a fi utilizat în combinație cu derivatul CA-M10 rezultând o matrice organică cu flexibilitate și transparență adecvate pentru aplicația vizată. **Al doilea experiment** a constat în sinteza nanocompozitelor hibride, utilizând derivații CA-M10 și CO-UDMA, nanoparticule de CeO_2 și nanoparticule de metale nobile, CeO_2 fiind ales datorită configurației electronice a Ce^{4+} de pe stratul de valență ($[\text{Xe}]4f^05d^1$) ce facilitează transferul de electroni de la moleculele organice adsorbite la speciile de oxigen [90]. Cealaltă componentă anorganică a compozitelor este reprezentată de

nanoparticulele de Au, Ag și Pd sintetizate pe cale fotochimică simultan cu formarea matricei organice deoarece favorizează activitatea fotocatalitică a materialului compozit. Reacția constă în reducerea nanoparticulelor sărurile metalice de AuBr_3 , AgNO_3 și $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ [91]. În **Figura 2** sunt reprezentate schematic transformările din timpul fotopolimerizării polimerilor: formarea reticulărilor, tipul acestora și generarea nanoparticulelor de metale nobile.

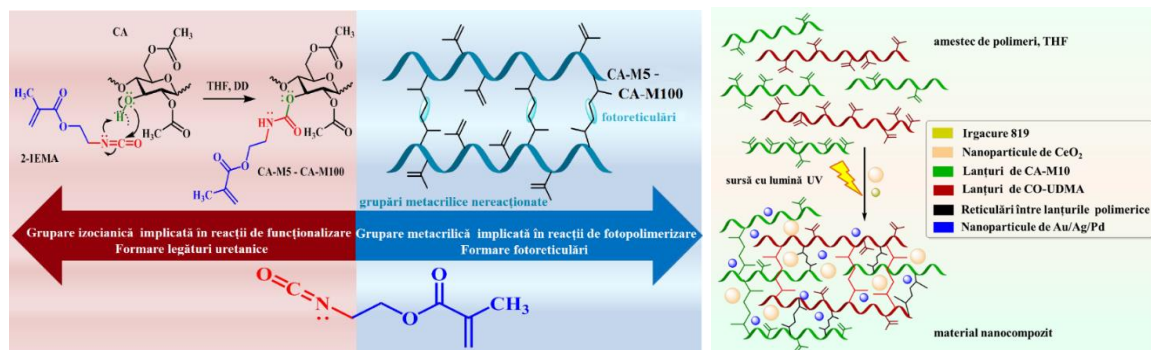


Figura 1. Reprezentarea preparării derivaților metacilați ai CA, precum și formarea rețelelor fotoreticulate corespunzătoare. **Figura 2.** Sinteza compozitelor pe bază de CA-M10, CO-UDMA, nanoparticule de CeO_2 și de Au, Ag sau Pd.

Tabelul 1. Rapoartele gravimetrice(%) ale componentelor compozitelor fotoreactive.

		Procent cantitate totală utilizată (wt%)					
		CA-MA	CO-UDMA	CeO_2	AgNO_3	AuBr_3	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$
Serie I	1 F1	50	50	-	-	-	-
	2 F1-Ce	50	50	5	-	-	-
	3 F1-CeAg	50	50	5	1	-	-
	4 F1-CeAu	50	50	5	-	1	-
	5 F1-CePd	50	50	5	-	-	1
Serie II	1 F2	70	30	-	-	-	-
	2 F2-Ce	70	30	5	-	-	-
	3 F2-CeAg	70	30	5	1	-	-
	4 F2-CeAu	70	30	5	-	1	-
	5 F2-CePd	70	30	5	-	-	1

2.1.2. Caracterizarea fizico-chimică a derivaților uretan-metacrilici și a nanocompozitelor hibride

2.1.2.1. Caracterizarea fizico-chimică a derivaților uretan-metacrilici

Spectrul FTIR de transmitanță al compusului CA prezintă benzi de absorbție datorate vibrațiilor O-H ale grupărilor hidroxil la 3447 cm^{-1} și benzi atribuite vibrațiilor legăturii C=O din gruparea esterică la 1744 cm^{-1} . Spre deosebire de spectrul compusului CA, în care nu există benzi de absorbție la 815 cm^{-1} sau la 1638 cm^{-1} , spectrele derivaților sintetizați prezintă aceste două benzi caracteristice legăturilor duble C=C ale grupărilor metacrilice grefate pe lanțurile polimerice de CA, denotând succesul funcționalizării. În spectrele $^1\text{H-RMN}$ sunt

ilustrate picurile pentru CA, dar și picurile derivaților funcționali care sunt atribuite protonilor din secvențele metacrilice grefate pe lanțurile polimerice. Astfel, în spectrul CA, semnalele picurilor caracteristice unităților anhidroglucozice apar în zona alifatică (3,4-4 ppm).

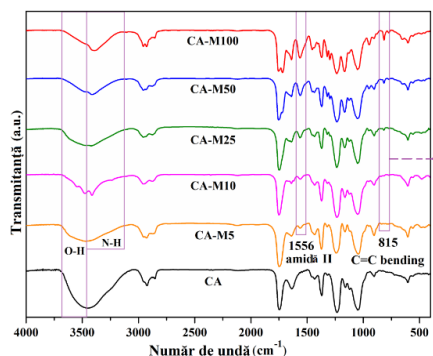


Figura 3. Spectrele FTIR de transmitanță pentru CA și derivații CA-M5–CA-M100.

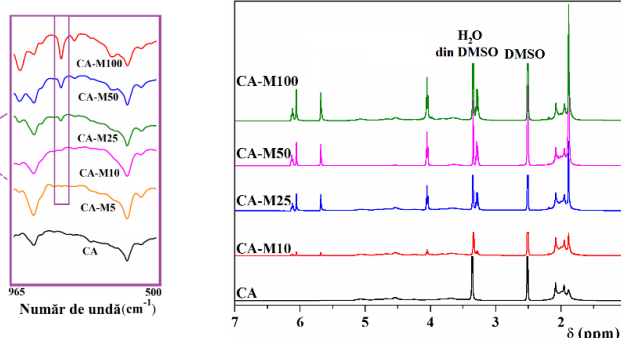


Figura 4. Spectrele ¹H-RMN ale CA și derivaților CA-M5–CA-M100.

Spectrele derivaților funcționali prezintă semnale la 1,9 ppm care corespund protonilor metilici atașați dublelor legături, la 3,4 și 3,7 ppm, fiind atribuiți protonilor metilenici atașați de legăturile uretanice, iar la 5,6, respectiv 6,1 ppm, apar semnalele date de protonii aparținând dublelor legături C=C [57]. Pe lângă identificarea structurilor chimice și confirmarea succesului reacției de grefare, această tehnică spectrală mai prezintă și avantajul de a calcula gradul de funcționalizare experimental și de a îl compara cu cel teoretic, prin raportul numărului de protoni nesaturați (3,6-4 ppm) și al numărului de protoni din unităților repetitive (4,3-5,2 ppm). Alte analize efectuate pentru investigarea derivaților CA au fost analiza XRD, care a furnizat informații despre regiunile semicristaline ale compușilor (atribuite picului alungit de la 8,6° pentru CA și toți derivații mai puțin CA-M100, în spectrul căruia este inexistent) și cristaline (asociate cu picurile de la 13°, 17° și, în special, de la 21,5°, care sugerează o îmbunătățire a organizării lanțurilor polimerice prin reacțiile de funcționalizare realizate), analiză SEM, studiile asupra morfologiei indicând regiuni compacte, omogene și cu puțini pori de dimensiuni mici. În urma măsurătorilor pentru determinarea unghiului de contact cu apa, caracterul fiecărui compus s-a dovedit a fi hidrofil datorită valorilor de unghi sub 90°. Valoarea medie a unghiului format de CA cu picătura de apă a fost de 62±1°. Modificarea unghiurilor de contact indică succesul funcționalizării compusului CA.

2.1.2.2. Caracterizarea fizico-chimică a nanocompozitelor hibride

Filmele polimerice aparținând ambelor tipuri de serii prezintă în spectrele ATR-FTIR (**Figura 5**) benzi O-H și N-H la 3400 cm⁻¹, caracteristice grupărilor hidroxilice și uretanice

existente și în structura derivaților fotopolimerizabili. Succesul fotopolimerizării, implicit formarea rețelelor reticulate, este marcată prin scăderea în intensitate a benzilor atribuite grupărilor fotosensibile, regăsite în spectre la 813 cm^{-1} și 1638 cm^{-1} [58].

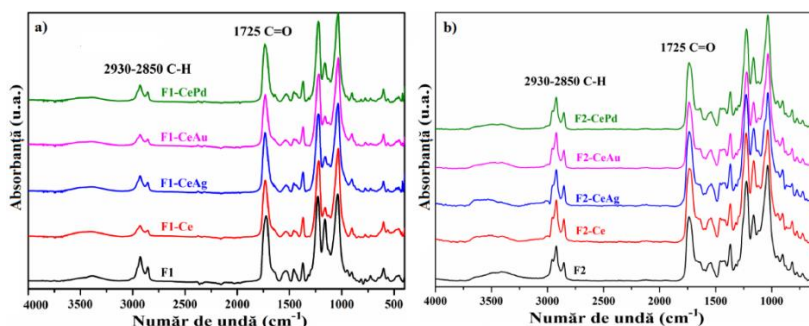


Figura 5. Spectrele ATR-FTIR de absorbantă ale filmelor fotopolimerizate pe bază de CA-M10, CO-UDMA și/sau nanoparticule de CeO_2 , Ag, Au, Pd – seria I **(a)** și seria II **(b)**.

În difractogramele filmelor polimerice din seria II se regăsesc picuri intense, caracteristice regiunilor semicristaline din structura CA [96]. Pentru compozitele cu nanoparticule fotogenerate se disting noi picuri la $38,3^\circ$ (F2-CeAg), $44,7^\circ$ și $64,9^\circ$ (F2-CeAu) și $40,1^\circ$ (F2-CePd). Deși slabe în intensitate, apariția acestor picuri și corelarea lor cu planul de difracție (111) al nanocristalelor de CeO_2 , implicit cu picul de difracție de la $28,8^\circ$, demonstrează formarea *in situ* pe cale fotochimică a nanoparticulelor metalice din precursori. Din imaginile SEM în fractură se observă că în filmele polimerice fără nanoparticule incluse, variațiile mici în compoziția probelor (seria I – 50% CA și 50% CO-UDMA, respectiv seria II – 70% CA și 30% CO-UDMA) determină organizări diferite ale filmelor în secțiune. Astfel, dimensiunea porilor din componența filmului F1 sunt mici datorită procentului mic de CA introdus, în timp ce filmul simplu al seriei II, cu un procent mare de CA, prezintă pori de dimensiuni mari denumiți macropori. Aceste variații sunt cauzate de variațiile vâscozității din moment ce CA-M10 este un compus de culoare albă, solid, iar CO-UDMA este un fluid vâscos. În timpul reacției de fotopolimerizare, care este un proces controlat de difuzie, diferențele de vâscozitate pot influența mișcarea moleculelor de polimer și reorganizarea acestora. Viteza reacției de fotoreticulare a filmului F1 este mai mare, comparativ cu cea a filmului F2, astfel încât proba prezintă o structură poroasă densă. În schimb, filmul F2 prezintă o morfologie cu pori mai mari incluși într-o organizare mai compactă a materialului. În cazul filmelor cu nanoparticule de catalizator incluse (F1-Ce și F2-Ce), morfologia nu este afectată de includerea componentei anorganice. Similar, filmele conținând nanoparticule de metale nobile nu sunt afectate din punct de vedere morfologic prin fotogenerarea *in situ* a

nanoparticulelor. Prin spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX), s-au putut identifica elementele chimice regăsite în compoziția filmelor cu CeO_2 și a celor cu CeO_2 și nanoparticule de metale nobile. Din imaginile TEM s-a observat faptul că nanoparticulele de oxid metalic sunt bine dispersate în matricea polimerică. Dimensiunile nanoparticulelor de CeO_2 au variat între 10-40 nm [97,98]. În proximitatea acestora au fost identificate nanoparticule de dimensiuni mai mici (5-15 nm), formă rotundă și tendință de aglomerare – nanoparticulele metalice fotogenerate. Stabilitatea termică a filmelor F1, F1-Ce și F1-CeAg a fost analizată. Din curbele TG și DTG se observă că peliculele sunt stabile pentru aplicațiile fotocatalitice pentru care au fost preparate. Cantitatea de reziduu pentru F1 la 700°C a fost 13%, în timp ce, pentru celelalte probe analizate, reziduuul a fost ceva mai mare, și anume 16,3% pentru proba F1-Ce și $\sim 21\%$ pentru proba F1-CeAg, demonstrându-se prezența nanoparticulelor anorganice în filme prin contribuția adusă în cantitatea de reziduu.

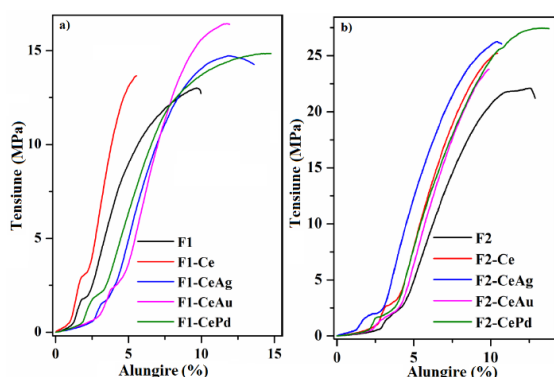


Figura 6. Curbele tensiune-alungire pentru filmele polimerice din seria I (a) și seria II (b).

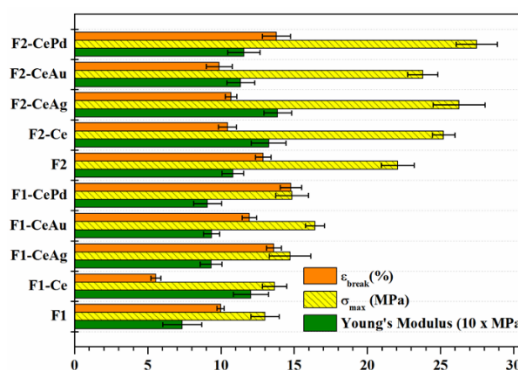


Figura 7. Parametrii pentru determinarea proprietăților mecanice ale filmelor din seria I și II.

Au fost investigate proprietățile mecanice și s-a constatat că partea organică din compoziție influențează în special $\sigma_{\max}$, fiind observate valori mai ridicate ale sale pentru filmele din seria II decât pentru seria I, fapt ce demonstrează că CA funcționalizat oferă o rezistență mecanică mai mare în comparație cu derivatul uleiului de ricin. Includerea nanoparticulelor de CeO_2 în formulări a indus o îmbunătățire a modulului Young pentru F1-Ce și F2-Ce (**Figura 7**), în timp ce fotogenerarea nanoparticulelor de metal nobil pare să fi indus un efect plastifiant în majoritatea compozitelor. Între filmele din aceeași serie nu s-au înregistrat diferențe mari, materialele fiind clasificate ca materiale cu proprietăți mecanice bune. Incorporarea de nanoparticule de CeO_2 , Ag, Au și Pd a produs modificări substanțiale ale proprietăților optice ale rețelelor polimerice simple (F1 și F2) care sunt transparente la

lumină vizibilă și în domeniul UV până la valoarea de 340 nm a lungimii de undă. Filmele conținând drept componente anorganice doar nanoparticulele de CeO_2 (F1-Ce și F2-Ce) au o culoare galben intens, iar celelalte filme capătă nuanțe diferite (maro-F1-CeAg, F2-CeAg, violet-F1-CeAu, F2-CeAu și negru-F1-CePd, F2-CePd) ca urmare a fotogenerării de nanoparticule metalice. Materialele fotocatalitice sunt caracterizate de energia benzii interzise (E_g) a cărei valori poate fi modificate prin diferite reacții și procese chimice, conducând în caz de reducere la îmbunătățirea activității catalitice. Studiile au demonstrat că nanoparticulele de CeO_2 prezintă maximul de absorbție la $\lambda = 308 \text{ nm}$, având valoare benzii interzise de $E_g = 3,02 \text{ eV}$, ceea ce confirmă faptul că pot fi utilizate ca și catalizatori pentru reacții fotochimice prin iradiere cu lumină UV [97]. Incorporarea lor în matricea organică produce o creștere a absorbției de lumină până la lungimi de undă cu aproape 50-70 de unități mai mari ($\lambda = 360\text{--}380 \text{ nm}$). Fotogenerarea *in situ* a nanoparticulelor metalice din precursori sporește caracterul catalitic al oxidului metalic deja îmbunătățit prin includerea sa în matricei suport. Fotogenerarea nanoparticulelor de Ag determină formarea benzii de absorbție la $\lambda_{\text{max}} \approx 434 \text{ nm}$, în timp ce nanoparticulele de Au contribuie la formarea plasmonului caracteristic la $\lambda_{\text{max}} \approx 540 \text{ nm}$. Apariția unor benzi de absorbție intensă în spectrele filmelor conținând Ag și Au corespunzând rezonanței plasmonice de suprafață localizată și atribuită tipului de nanoparticule cu formă sferică precum cele din imaginile SEM. Filmele care conțin nanoparticule de Pd nu prezintă benzi de absorbție definite în regiunea vizibilă, dar marginile benzii de absorbție și marginile benzii de transmisie ale F1-CePd și F2-CePd sunt deplasate spre componenta de roșu din domeniul vizibil, indicând o absorbție sporită a fotonilor.

2.1.3. Studiul cineticii de fotopolimerizare a derivaților uretan-metacrilici

2.1.3.1. Investigarea cineticii de fotopolimerizare a derivaților uretan-metacrilici ai acetatului de celuloză

Evoluția reacțiilor de fotopolimerizare a derivaților CA-M5 – CA-M100 a fost monitorizată prin spectroscopie FTIR. Spectrele FTIR, măsurate în funcție de timpul de iradiere, ilustrează reducerea benzilor de absorbție de la 815 cm^{-1} caracteristice dublelor legături C=C. Pe baza gradele de conversie CD(%) obținute se poate deduce faptul că pe parcursul fotopolimerizării, CD(%) și vitezele reacțiilor au fost puternic influențate de reducerea distanței dintre grupările funcționale. Valoarea maximă a CD(%) după 300 de secunde de iradiere, corespunzând filmului CA-M100, a fost de 55,14%. Valorile CD(%) pentru fiecare film polimeric sunt prezentate în **Figura 9**. Considerând că valorile obținute

pentru CD(%) sunt relativ moderate și că nu au fost schimbări majore ale benzii de absorbție pe parcursul iradierii, s-a dorit optimizarea metodei prin combinarea derivaților de CA cu compuși cunoscuți pentru fotoreactivitatea lor.

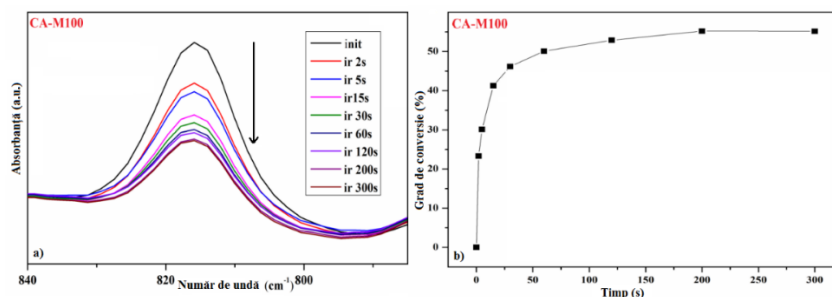


Figura 8. Monitorizarea benzii de absorbție de la 815 cm^{-1} în timpul iradierii (a) și curba gradului de conversie a legăturilor fotopolimerizabile în funcție de timpul (b).

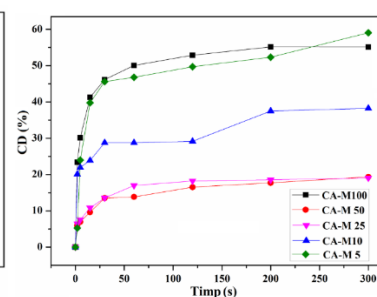


Figura 9. Curbele CD(%) a legăturilor C=C din derivați în funcție de timpul de iradiere.

2.1.3.2. Investigarea cineticii de fotopolimerizare a derivaților uretan-metacrilici ai acetatului de celuloză în amestec cu compuși fotopolimerizabili

Polizaharidele prezintă mase moleculare mari, structuri diverse, așa cum am arătat în secțiunile precedente, fiind susceptibile la reacții de funcționalizare cu diverse grupări (foto)reactive. O metodă pentru îmbunătățirea densității de reticulare a derivaților de CA se referă la introducerea unor compuși macromoleculari, cu secvențe fotosensibile, cu care, prin combinare, derivații de CA să formeze amestecuri omogene. Dintre compușii promițători în acest caz, cei cu masă moleculară relativ mică sunt de preferat datorită flexibilității oferite.

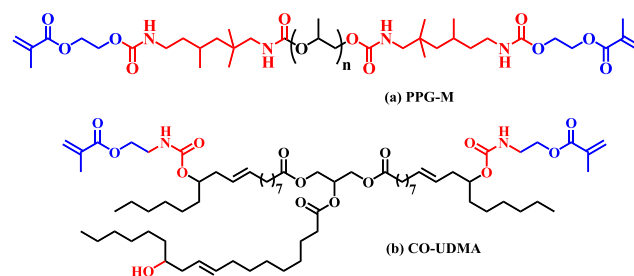


Figura 10. Structurile chimice ale polimerilor PPG-M și CO-UDMA utilizați în combinație cu derivații de CA pentru îmbunătățirea procesului de fotopolimerizare.

Astfel, CD(%) și densitatea de reticulare sunt mărite prin formarea unor filme polimerice pe baza acestor combinații, explicația cea mai potrivită fiind legată de micșorarea distanței dintre grupările fotoreactive de pe lanțurile polimerice. Considerând structura chimică, masa moleculară relativ mică, precum și capacitatea de a forma filme transparente, polipropilen-glicolul modificat cu secvențe uretan-metacrilice (PPG-M) (Figura 10a) și derivatul uleiului de ricin funcționalizat cu același tip de secvențe (CO-UDMA) (Figura 10b) au fost aleși ca

monomeri în formarea filmelor pe bază de derivați ai CA. Inițial, au fost înregistrate spectrele FTIR de absorbantă în funcție de timpul de iradiere. Reducerea intensității benzilor caracteristice grupărilor metacrilice, de la 815 cm^{-1} , a fost monitorizată prin interpretarea spectrelor filmelor pe bază de CA și PPG-M sau CO-UDMA. Au fost investigate evoluțiile reacțiilor de fotopolimerizare ale filmelor polimerice CA-M-CO-UDMA și CA-M-PPG-M, mai precis benzile de absorbție de la 815 cm^{-1} la diferiți timpi de iradiere și curbele caracteristice gradelor de fotopolimerizare ale filmelor în funcție de timp. S-a observat că filmul polimeric format din CA-M100 și CO-UDMA prezintă valori mai ridicate ale gradului de reticulare, valoarea maximă fiind 76%. Valoarea maximă a gradului de reticulare pentru filmul CA-M10-CO-UDMA a fost de aproximativ 60%. Pentru seria de filme CA-M-PPG-M, gradele de reticulare obținute după 300 de secunde de fotoiradiere au variat între 49-70%. Conversia legăturilor fotopolimerizabile din filmul CA-M10-PPG-M a ajuns la un platou după 200 de secunde iradiere, valoarea determinată în secunda 300 fiind de 59%. Se observă că CD(%) sunt mai mari uneori pentru filmele de CA modificat și PPG-M, iar alteori pentru celălalt tip de filme compuse, însă se poate constata că formarea reticulărilor în filmele pe bază de CO-UDMA este semnificativă (CD(%) mari) de la început, în primele secunde de iradiere, spre deosebire de filmele pe bază de PPG-M unde modificările importante apar mai târziu în timpul iradierii. Conform rezultatelor, ambii compuși utilizați ca monomeri au contribuit la îmbunătățirea CD(%) ale secvențelor fotopolimerizabile corespunzătoare fiecărui timp de iradiere și la îmbunătățirea gradelor de reticulare ale rețelelor polimerice.

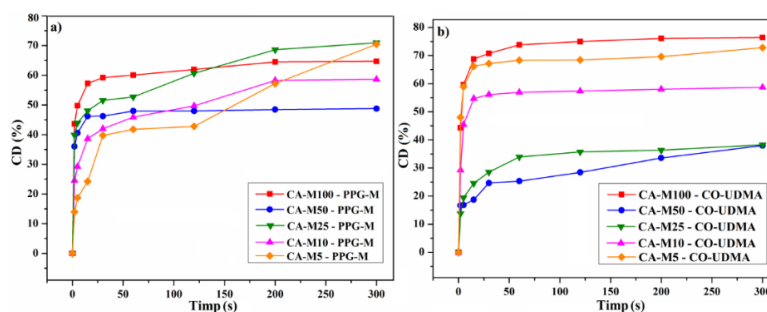


Figura 11. Curbele CD(%) a legăturilor C=C în funcție de timpul de iradiere din filmele de derivați ai CA cu PPG-M (a) și CO-UDMA (b).

Spre deosebire de restul rețelelor polimerice pe bază de derivați de CA, rețelele pe bază de CA-M10 au valori similare ale CD(%) (aproximativ 59%), indiferent dacă conțin PPG-M sau CO-UDMA drept al doilea component. În urma analizei transparenței și flexibilității filmelor și a rezultatelor obținute din cineticele de fotoconversie a legăturii duble, s-a constatat

că CO-UDMA este mult mai potrivit pentru a fi combinat cu derivații de CA, în special cu CA-M10, cu nanoparticule de CeO₂ și de Ag, Au sau Pd pentru a forma nanocompozite cu un grad de reticulare mediu pentru a conferi flexibilitate filmelor.

2.1.4. Aplicații – descompunerea fotochimică a poluanților organici din apele poluate

Deși oxizii metalici au o activitate fotocatalitică bună, fiind adesea utilizați pentru a descompune deșeurile organice din ape, fiind alcătuiți dintr-o singură fază, nu reușesc să absoarbă fotoni din tot spectrul solar, motiv pentru care s-a dorit îmbunătățirea performanței lor catalitice, mai precis, absorbția într-un domeniu mai extins al radiațiilor electromagnetice, acest lucru fiind posibil prin introducerea lor în matrici polimerice (formarea unor nanocompozite hibride) [104]. Poluanții organici aleși pentru a urmări descompunerea fotochimică în prezența catalizatorilor hibridi sunt: roșu de Congo, verde de brilliant, rodamină B și 4-nitrofenol. Soluțiile au avut următoarele concentrații molare: $c = 5 \times 10^{-6}$ M pentru soluția de roșu de Congo; $c = 2 \times 10^{-5}$ M pentru soluția de verde de biliant; $c = 10^{-5}$ M pentru soluția de rodamină B; $c = 10^{-4}$ M pentru soluția de 4-nitrofenol. Timpul necesar pentru ca poluantul verde de brilliant să fie degradat complet a variat în funcție de filmul nanocompozit utilizat drept fotocatalizator. Pe baza monitorizării în timp a benzii de absorbantă maximă de la 624 nm din spectrul UV-vis, s-a demonstrat că din seria I de filme polimerice, F1-CeAg este cel mai eficient, degradând poluantul în doar 60 de minute. Conform graficelor C_t/C_0 în funcție de timp ale seriei I și II de filme polimerice și a graficelor $\ln(C_t/C_0)$ în funcție de timp ale seriei I și II, performanța fotocatalitică variază astfel: $F1-Ce \leq F1-CeAu < F1-CePd < F1-CeAg$ și $F2-Ce < F2-CeAu < F2-CeAg \leq F2-CePd$. Filmele seriei I prezintă o activitate fotocatalitică mai performantă decât filmele din seria II, iar acest lucru poate fi datorat structurii poroase care conduce la o arie de suprafață mai mare a nanoparticulelor anorganice și la o accesibilitate mai bună a centrilor activi. Prin urmare, colorantul verde de brilliant difuzează mai ușor în porii fotocatalizatorilor din seria I decât din seria II. Dintre toate filmele nanocompozite, F1-CeAg are cea mai bună eficiență în degradarea fotochimică a poluantului care atinge maximul de 100% după 60 de minute de iradiere cu sursă de lumină vizibilă ($k=38,67 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Testele realizate ulterior au constatat în evaluarea eficienței cu care alți poluanți organici (rodamină B, roșu de Congo, 4-nitrofenol) sunt mineralizați prin iradiere cu lumină vizibilă în prezența lui F1-CeAg, rezultatele fiind comparate cu cele obținute în cazul derivatului verde de brilliant. Astfel, fotocatalizatorul F1-CeAg prezintă o activitate bună în descompunerea 4-nitrofenolului

care este mineralizat complet în 150 de minute. Durata de timp necesară pentru ca roșu de Congo să fie aproape complet degradat este de 200 de minute, în timp ce fotodegradarea rodaminei B este parțială chiar și după 250 de minute de iradiere. Constantele de viteză cu care are loc degradarea fiecărui poluant au fost determinate din graficul $\ln(C_0/C_t)$ în funcție de timp pentru tot intervalul de timp în care a avut loc reacția. Constanta de viteză corespunzătoare fotodegradării 4-nitrofenolului a fost calculată, în intervalul 0-150 minute, ca fiind $k=34,52 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, iar constanta de viteză pentru degradarea colorantului verde de briliant a fost calculată, în intervalul 0-60 de minute, ca fiind $k=44,18 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Având structuri mai complexe, fotodegradarea coloranților roșu de Congo și rodamină B necesită un timp mult mai îndelungat de iradiere, astfel încât după 200 de minute, poluanții încă nu au fost mineralizați complet. Pentru a compara rezultatele obținute și a stabili eficiența lui F1-CeAg asupra fiecărui poluant, a fost calculat gradul de degradare după 60 de minute: 100% (verde de briliant) > 84,5% (4-nitrofenol) >> 37,1% (roșu de Congo) > 26,9% (rodamină B). Astfel, s-a dovedit că F1-CeAg este un fotocatalizator cu performanță bună pentru mineralizarea poluanților 4-nitrofenol și verde de briliant. În cadrul acestui experiment a fost testată influența pH-ului de mediu asupra activității catalitice a compozitelor.

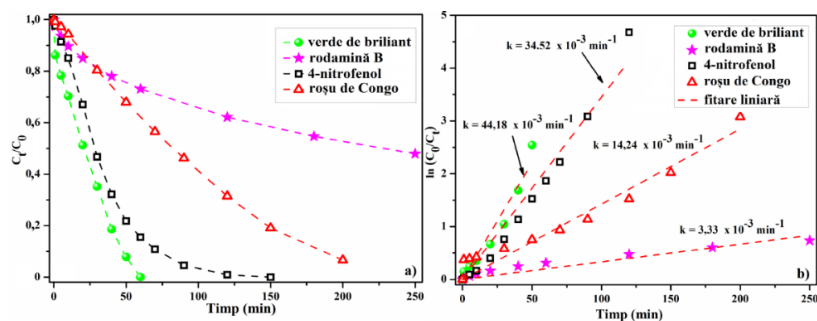


Figura 12. Evoluția în timp a eficienței de fotodegradare (C_0/C_t) a poluanților în prezență de F1-CeAg (a) și $\ln(C_0/C_t)$ în funcție de timp pentru fotodegradarea în prezență de F1-CeAg (b).

Performanța filmului F1-CeAg a fost investigată pentru soluția apoasă (pH=6,5) de verde de briliant, dar și pentru soluțiile sale tampon (pH=4 și pH=9), toate soluțiile fiind de concentrație $c=2 \times 10^{-5} \text{ M}$. S-a constatat că mediul acid și bazic inhibă ușor fotodegradarea colorantului. După 90 de minute de iradiere cu sursă de lumină vizibilă, în prezență de F1-CeAg, procentul de degradare a colorantului este de ~95 % în ambele tipuri de medii, cu o constantă de viteză a procesului la pH=4 de $k=35,58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ și la pH=9 de $k=28,45 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Valoarea optimă a pH-ului pentru degradarea poluantului în prezență de F1-CeAg e 6,5. Precum s-a discutat anterior, filmul F1-CeAg a fost utilizat pentru fotodescompunerea

colorantului verde de brilliant atât singur, cât și în amestec cu 4-nitrofenol, procesul fiind realizat pentru cinci cicluri succesive. S-a determinat că eficiența filmului scade cu dor 4% după terminarea celor cinci cicluri de utilizare, sugerând că filmul este un fotocatalizator adecvat pentru astfel de procese. Pentru reutilizare, filmul F1-CeAg a fost imersat în apă distilată 12 ore, uscat și reutilizat ca fotocatalizator pentru descompunerea colorantului verde de brilliant. S-a constatat că eficiența cu care este descompus fotochimic colorantul din soluția sa, după păstrarea în stare umedă (reciclare) și uscare, este de 100%. Reutilizarea catalizatorului F1-CeAg pentru fotodecompunerea BG a fost de asemenea investigată în medii acide ($\text{pH} = 4$) și bazice ($\text{pH} = 9$), și s-a descoperit că eficiența catalitică are același comportament ca la $\text{pH} = 6,5$ și este redusă cu doar 6 % după 5 cicluri de utilizare, indicând faptul că pH -ul mediului nu are niciun efect asupra reutilizării catalizatorului F1-CeAg. De asemenea, cu ajutorul spectroscopiei FTIR și a măsurărilor de masă, a fost evaluată și integritatea filmului F1-CeAg după utilizarea sa în mai multe cicluri fotocatalitice pentru descompunerea soluției de verde de brilliant. Din interpretarea spectrelor, s-a observat faptul că nu există modificări ale intensităților benzilor de absorbție, prin urmare, filmul F1-CeAg nu a suferit modificări structurale sau pierderi de masă (**Figura 14**). Având în vedere toate rezultatele referitoare la eficiența fotocatalitică a materialelor sintetizate, se poate considera că dezvoltarea de sisteme fotocatalitice care să conțină și nanoparticule de metale nobile, pe lângă nanoparticulele de catalizator și componentele organice cu rol de matrici suport, a mărit eficiența fotocatalitică prin schimbarea absorbției de fotoni în domeniul vizibil.

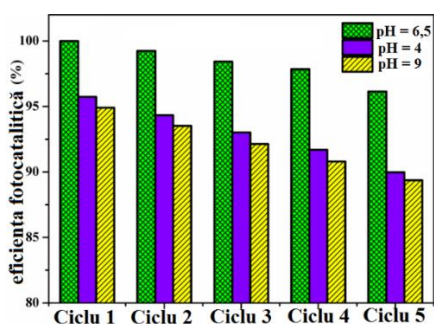


Figura 13. Testele de reutilizare a F1-CeAg sub lumină vizibilă pentru degradarea lui verde de brilliant din soluție apoasă și soluții tampon.

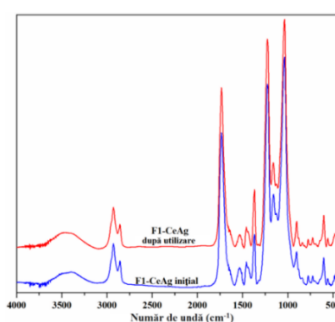


Figura 14. Spectrul FTIR a F1-CeAg înainte și după 5 cicluri de utilizare în fotodescompunerea lui verde de brilliant.

2.1.5. Concluzii

Sistemele de fotocatalizatori de tipul compozitelor hibride se remarcă prin ușurința recuperării și reutilizării materialelor în comparație cu cea a fotocatalizatorilor consacrați,

motiv pentru care s-a discutat capacitatea de eliminare a unor poluanți organici prin reacții de fotodegradare și menținerea eficienței catalitice la reutilizare. Sinteza, caracterizarea și evaluare proprietăților fotocatalitice ale compozitelor pe bază de acetat de celuloză modificat cu secvențe fotopolimerizabile, ulei de ricin modificat cu grupări fotosensibile, nanoparticule de catalizator (CeO_2) și nanoparticule metalice (Au, Ag, Pd) sunt aspectele principale expuse în cadrul acestui capitol. După cum se deduce din imaginile SEM, combinarea celor două componente organice trebuie realizată într-un raport gravimetric optim care să permită o eficiență fotocatalitică bună precum în cazul seriei de filme I față de seria II de filme polimerice. Activitatea fotocatalitică îmbunătățită se remarcă puternic și în cazul nanocompozitelor sintetizate fotochimic concomitent cu fotogenerarea *in situ* a nanoparticulelor metalice. Ca exemplu, verde de briliant a fost fotodescompus în prezență de F1-CeAg în jumătate din timpul necesar fotodegradării în prezența lui F1-Ce (120 de minute).

2.2. Hidrogeluri injectabile, reticulate fotochimic, pe bază de celuloză și gelatină

2.2.1. Proiectarea hidrogelurilor

Hidrogelurile discutate în cadrul acestui subcapitol au fost sintetizate pornind de la compuși polizaharidici (celuloza sau derivatul său solubil în apă – hidroxipropilceluloza (HPC)) și gelatină. Principalele caracteristici vizate pentru aceste tipuri de hidrogeluri au fost inducerea unui caracter fotosensibil pentru a forma reticulări fotochimice, injectabilitatea și valorificarea lor în aplicații biomedicale. Biopolimerii au fost inițial modificați prin reacții de oxidare selectivă și metacriilați pentru a grefa funcțiuni fotosensibile pe structura polimerică.

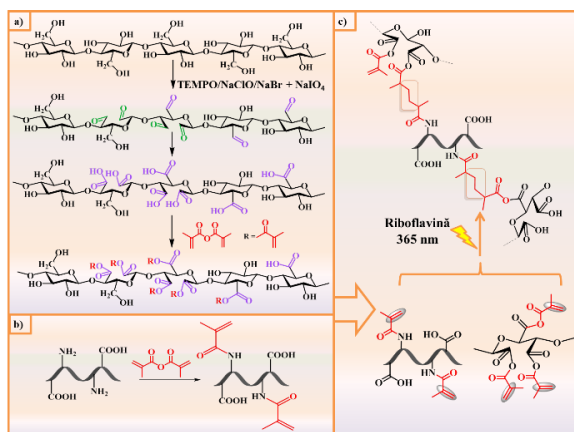


Figura 15. Schemă reprezentativă a etapelor din sinteza hidrogelului CG.

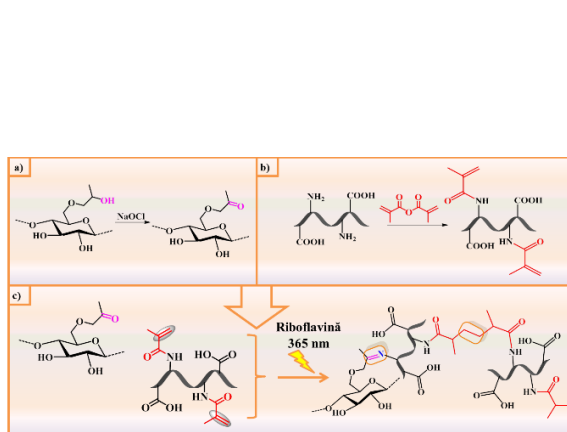


Figura 16. Schemă reprezentativă a etapelor din sinteza hidrogelului HG.

Pentru oxidarea celulozei s-a utilizat un protocol consacrat, oxidarea în prezență de TEMPO/NaClO/NaBr/NaIO₄. Acest sistem de oxidare permite conversia simultană a celor trei

grupări hidroxilice din unitatea structurală a celulozei în grupări carboxilice [34]. Atașarea secvențelor fotosensibile, metacrilice s-a realizat în urma reacției dintre derivatul carboxilic obținut (C-O) și anhidrida metacrilică (C-O-MA). Pentru oxidarea HPC a fost utilizat NaClO, grupările -OH secundare ale HPC fiind convertite în grupări cetonice (formarea derivatului oxidat HPC-O). Similar, au fost grefate secvențe pe HPC-O, utilizând anhidrida metacrilică (formarea derivatului HPC-O-MA). Ținând cont că gelatina nu se poate organiza în structuri ordonate la nivel supramolecular, s-a optat pentru funcționalizarea gelatinei cu anhidrida metacrilică, facilitând astfel obținerea de structuri tridimensionale. Reacția gelatinei cu anhidrida metacrilică are loc la nivelul grupărilor aminice. Pentru obținerea unor grade de metacrilare diferite, au fost utilizați timpi de reacție diferiți (2/4/6 sau 8 ore), ceilalți parametri menținându-se constanți – G-MA 2h, G-MA 4h, G-MA 6h și G-MA 8h. Plecând de la derivații polizaharidici oxidați și metacriilați și gelatină metacrilată, în combinație cu un fotoinițiator (riboflavină), au fost preparate rețele polimerice dublu-reticulate fizic și chimic (interacțiuni electrostatice între grupările -COOH și -NH₂ și legături de tip bază *Schiff* între -CHO și -NH₂, iar mai apoi, sub acțiunea radiației UV ($\lambda = 365$ nm), formarea punților dintre grupările metacrilat). În mod similar cu hidrogelurile de mai sus au fost sintetizate hidrogelurile pe bază de HPC-O-MA și G-MA. Derivatul metacrilic al gelatinei din compoziția hidrogelului fotoreticulat (HG) obținut prin iradierea în aceleași condiții ca anterior, a fost tot G-MA 4h.

2.2.2. Caracterizarea compușilor din compoziția hidrogelurilor

Probele C-O și C-O-MA (**Figura 17**), pe lângă benzile caracteristice polizaharidei, prezintă și o serie de benzi suplimentare specifice compușilor oxidați și metacriilați, confirmându-se astfel reușita procesului de oxidare și metacrilare. Astfel, în spectrele derivaților funcționalizați este regăsită o nouă bandă la 1600 cm⁻¹, atribuită grupărilor carboxilice (-COO⁻), această bandă fiind mai pronunțată în spectrul compusului oxidat decât în cel al derivatului C-O-MA, semn că grupările oxidate au devenit grupări esterice odată cu reacția de metacrilare a C-O. În plus, în spectrul compusului C-O-MA este identificată o bandă suplimentară la 1725 cm⁻¹, banda fiind specifică atât pentru esterii α,β -nesaturați, cât și pentru eventuale resturi de anhidridă conjugată, nereacționată. Analizând comparativ spectrele RMN (**Figura 18**), s-a constatat faptul că reacția de metacrilare a celulozei trioxidate (C-O) a fost realizată cu succes, dovada clară fiind apariția semnalelor protonilor caracteristici grupărilor din structura anhidridei metacrilice, din zonele 1-2,5 ppm și 5-6 ppm.

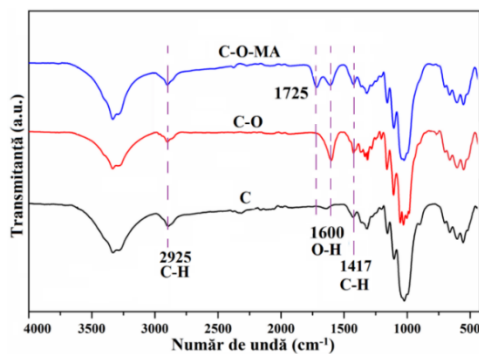


Figura 17. Spectrele FTIR ale celuloze (C), C-O și C-O-MA.

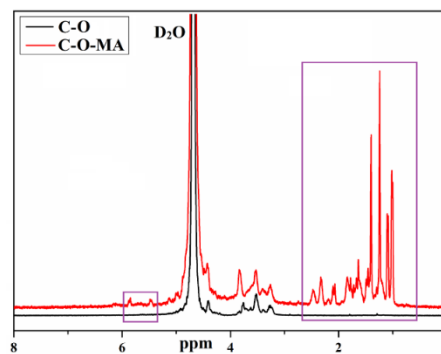


Figura 18. Spectrele 1H-RMN ale derivaților de celuloză (C-O și C-O-MA).

În **Figura 19** sunt prezentate spectrele FTIR pentru HPC și derivații săi. Oxidarea HPC, în prezență de NaClO, este dovedită prin banda de la 1620 cm^{-1} , caracteristică grupărilor cetonice. Banda de la 1725 cm^{-1} , atribuită grupărilor esterice nou-formate, confirmă succesul reacției de metacrilare a HPC-O, când se obține derivatul HPC-O-MA.

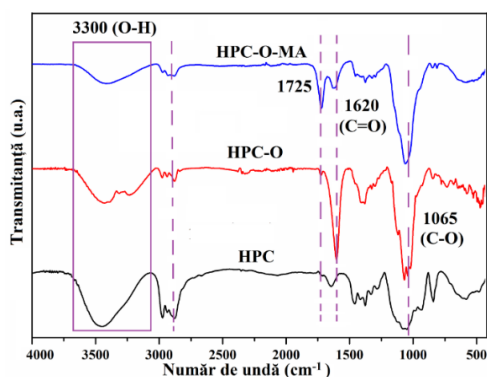


Figura 19. Spectrele FTIR ale HPC, HPC-O și HPC-O-MA.

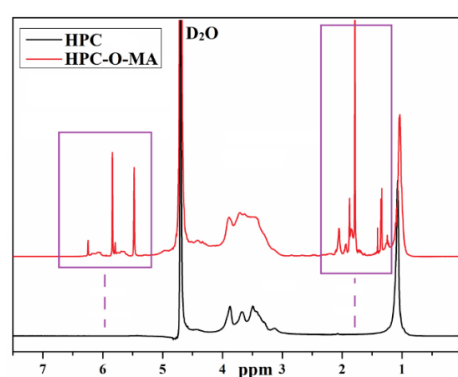


Figura 20. Spectrele 1H-RMN ale HPC și HPC-O-MA.

Benzile de la 3300 cm^{-1} (O-H) și 1065 cm^{-1} (C-O) suferă ușoare deplasări sau modificări în intensitate sau micșorare a intensității, fapt ce confirmă sinteza derivaților de HPC. Ca și în cazul C-O-MA, succesul grefării secvențelor de anhidridă metacrilică pe lanțurile de HPC-O a fost dovedit prin spectrele de protoni, unde au fost identificate noi semnale la 1-2,5 ppm și 5-6 ppm (din grupările metacrilice). Prin intermediul oxidării, grupările -OH ale HPC au fost convertite în grupări cetonice ce nu pot fi identificate în spectrele de protoni. Gelatina prezintă în spectrul FTIR benzi corespunzătoare grupărilor amidice la: 1638 cm^{-1} (amidă I), 1537 cm^{-1} (amidă II) și 1238 cm^{-1} (amidă III). Prin reacția cu anhidrida metacrilică, banda caracteristică amidei I crește în intensitate, dovedind succesul metacrilării. Succesul metacrilării gelatinei e dovedit în spectrul RMN prin apariția picurilor de la 5,4 și 5,7 ppm, atribuite protonilor grupărilor nesaturate grefate în structura gelatinei.

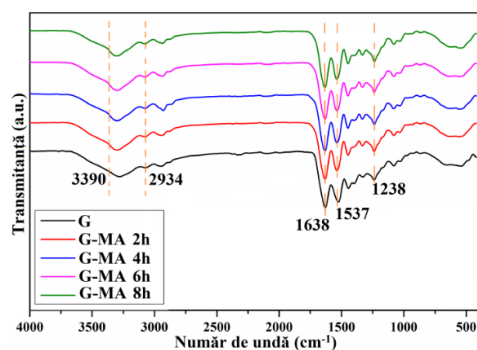


Figura 21. Spectrele FTIR ale gelatinei și gelatinei metacrilate timp de 2/4/6 sau 8 ore.

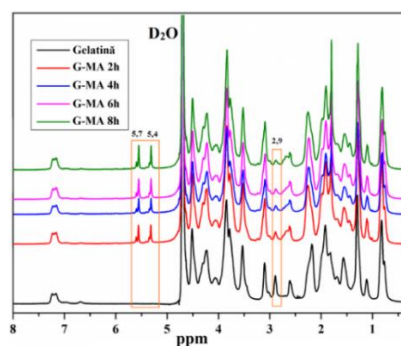


Figura 22. Spectrele RMN ale gelatinei și gelatinei metacrilate timp de 2/4/6 sau 8 ore.

2.2.3. Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a hidrogelurilor

Prepararea hidrogelurilor compuse din derivați celulozici și derivați metacriilați ai gelatinei a presupus omogenizarea componentelor ale căror rapoarte gravimetrice au fost bine stabilite, după care a fost adăugat fotoinițiatorul – riboflavină (1% raportat la masa totală de polimeri), timp de iradiere de 30 de minute, la lungimea de undă de 365 nm. Hidrogelurile obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural cu ajutorul spectroscopiei FTIR, urmărindu-se benzile caracteristice componentelor (derivaților celulozici – 3300 cm^{-1} și 2925 cm^{-1} – și gelatinei aminate și metacrilate – 1638 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} și 1238 cm^{-1}). Analizând și interpretând spectrele în mod similar cu cele discutate anterior, s-a constatat faptul că sinteza hidrogelurilor a fost realizată cu succes.

Microfotografia hidrogelului G-MA 2h indică zone cu aspect uniform și tendință de a forma pori. Creșterea gradului de funcționalizare a gelatinei determină modificări ale morfologiei, în special, apariția unor micropori interconectați de $1\text{--}4,2\text{ }\mu\text{m}$ și de $1,7\text{--}6,5\text{ }\mu\text{m}$.

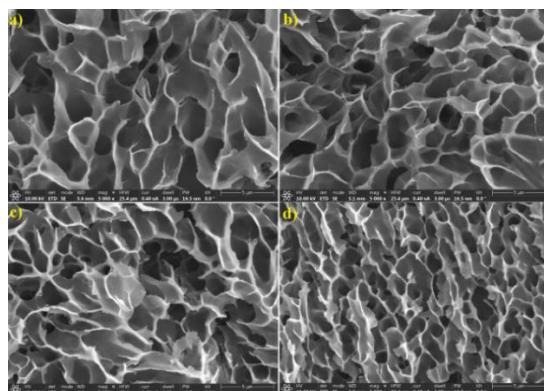


Figura 23. Imaginile SEM ale hidrogelurilor hibride: CG 2h (a), CG 4h (b), CG 6h (c) și CG 8h (d).

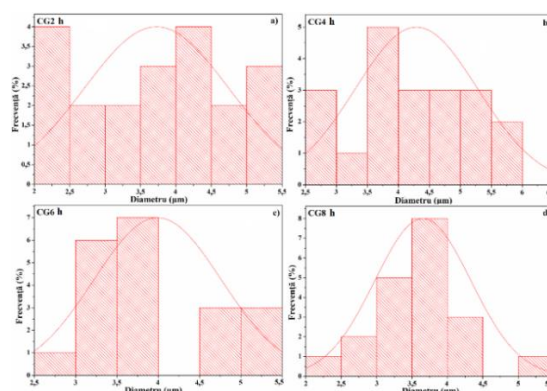


Figura 24. Histogramele distribuției diametrului porilor aferenți hidrogelurilor CG2 (a), CG4 (b), CG6 (c) și CG8 (d).

Comparând microfotografiile hidrogelurilor hibride, pe bază de C-O-MA și G-MA (la diferiți timpi de reacție), s-au putut constata variații ale dimensiunii porilor. Valori extreme ale porilor au fost determinate doar în cazul hidrogelului CG 2h (**Figura 23a**), fiind între 2-5 μm . Aspectul lor este bine definit (pereți subțiri), cu puține zone în care sunt interconectați. Porii devin conectați între ei odată cu creșterea gradului de metacrilare. Dimensiunile calculate pentru hidrogelurile din **Figura 24b** și **Figura 24c** sunt apropiate, de 2-5,5 μm , cu precizarea că hidrogelul CG 4h prezintă majoritatea porilor peste 3 μm , iar hidrogelul CG 8h prezintă pori de dimensiuni apropiate, majoritatea porilor fiind ~ 3 -3,5 μm . Micrografiile SEM din **Figura 25** sugerează morfologii diferite ale hidrogelurilor pe bază de HPC și gelatină față de celelalte. Porozitatea hidrogelurilor nu este bine delimitată, în special în cazul probelor cu grad mai mare de metacrilare. Dimensiunile porilor au fost 2-3 μm pentru toate hidrogelurile. Odată cu creșterea gradului de metacrilare a gelatinei, porii capătă aspect „păros”, neîntâlnit la hidrogelurile cu C-O și caracteristic pentru HPC.

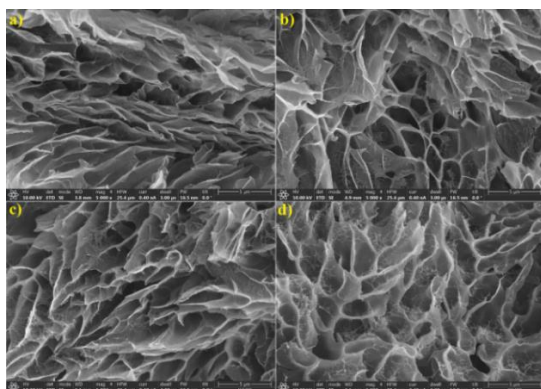


Figura 25. Imaginile SEM ale hidrogelurilor hibride: HG 2h (a), HG 4h (b), HG 6h (c) și HG 8h (d).

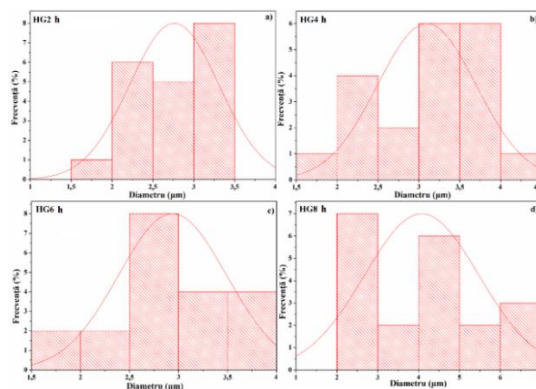


Figura 26. Histogramele distribuției diametrului avut de porii hidrogelurilor HG2 (a), HG4 (b), HG6 (c) și HG8 (d).

Capacitatea hidrogelurilor de a reține apa le conferă proprietăți similare cu cele ale țesuturilor vii, ceea ce reprezintă un avantaj cheie pentru aplicații în domeniul medical. Primele hidrogeluri analizate au fost cele ale derivaților metacrilici ai gelatinei, fiind considerate materiale de referință, rezultatele fiind comparate cu cele ale hidrogelurilor compuse din G-MA și derivații polizaharidici. Comportamentul hidrogelurilor G-MA 2h și G-MA 6h (**Figura 27a,c**) s-a dovedit a fi similar, acestea înglobând un volum mare de apă comparativ cu hidrogelurile G-MA 4h și G-MA 8h (**Figura 27b,d**), unde se poate observa mai ușor atingerea unei limite. Spre deosebire de celelalte hidrogeluri, curbele masă-timp ale G-MA 4h și G-MA 8h ilustrează o creștere constantă a masei în conformitate cu timpul de

imersare. Corelând cu analiza SEM, se poate deduce faptul că modificările porozității, în funcție de timpul desfășurării reacției de metacrilare a gelatinei determină ca hidrogelurile să adopte comportamente diferite ale absorbției lichidelor. Curbele masă-timp corespunzătoare hidrogelurilor pe bază de C-O-MA și G-MA sunt similare celor ale hidrogelurilor martor. **Figura 27a-c** prezintă evoluția în timp a capacității de absorbției a apei pentru hidrogelurile ce au în componență G-MA 2h, G-MA 4h sau G-MA6h. Similaritatea curbelor poate fi justificată de dimensiunea avută de majoritatea porilor (2-5,5 μm). În schimb, hidrogelul CG 8h este poros, cu pori similari cu cei ai hidrogelurilor din aceeași serie de reacții chimice, însă, dimensiunile porilor sunt apropiate ($\sim 3\mu\text{m}$), acest lucru putând contribui la atingerea unui prag de absorbție. Altă explicație se referă la adoptarea unui comportament similar hidrogelului martor (G-MA 8h). Hidrogelurile din seria HG par să se manifeste diferit față de hidrogelurile martor sau cele pe bază de CG, în sensul că ating o limită de absorbție în jurul minutului 50, platoul continuând până la finalul măsurărilor. Acest comportament ar putea fi justificat de dimensiunile porilor calculate pe baza imaginilor SEM (2-3 μm pentru fiecare hidrogel, ca în cazul CG 8h) și aspectul „păros” căpătat odată cu creșterea timpului de metacrilare.

Hidrogelurile preparate din compuși sintetizați în etapele prezentate anterior au fost proiectate pentru a avea potențiale aplicații în domeniul medical, tocmai datorită proprietăților acestora, în special injectabilitatea. Pentru a confirma mai mult o posibilă aplicare în domeniul biomedical, au fost necesare studii de degradare în condiții care să mimeze fluidele corpului uman. Astfel, degradarea hidrogelurilor în soluții de PBS, pH = 7,4, la temperatura camerei a fost monitorizată pe o durată de 30 zile. În **Figura 28a** se pot observa valori mari ale pierderilor de masă pentru G-MA 2h și G-MA 4h încă din prima zi de teste, acestea fiind urmate de G-MA 6h (masa rămasă este similară) și G-MA 8h. Pe parcursul perioadei de monitorizare, pierderile de masă au fost puțin semnificative, rezultatele fiind mai evidente la finalul testelor, când cele mai mici pierderi au fost sesizate în cazul hidrogelului cu componenta de gelatină metacrilată cel mai mult timp (G-MA 8h) datorită stabilității conferite prin grefarea secvențelor metacrilice. Hidrogelurile G-MA 2h și G-MA 6h se dezintegrează complet (G-MA 2h) sau aproape complet, masa rămasă în cazul G-MA 6h fiind de 12,9% din masa inițială. Acest lucru poate fi justificat de porii interconectați, nu foarte bine delimitați. **Figura 28b** ilustrează evoluția în timp a hidrogelurilor pe bază de gelatină sau celuloză modificată chimic. În acest caz, gelatina metacrilică din componența hidrogelurilor își

imprimă caracterul, influențând, astfel, degradarea acestora în mod diferit. Timpii mari ai reacției de metacrilare a gelatinei oferă rezistență mecanică, însă, odată cu atașarea secvențelor metacrilice, rețeaua de interacțiuni fizice este rărită, iar hidrogelurile se degradează mai ușor în soluția de PBS. Hidrogelul CG 8h se dezintegrează repede din prima zi, ajungând în ultima zi să fie dezintegrat aproape total (99,2%), pe când CG 4h și CG 6h au o degradare mai etapizată, la final, masele finale fiind de 6,4% și 7,8%. Toate hidrogelurile fotoreticulate pe bază de HPC se dezintegrează treptat în cele 30 de zile, după cum se observă din **Figura 28c**, însă HG 4h și HG 6h au la final procentul masic cel mai redus (27,1% și 21,2%). În concluzie, în faza incipientă a studiului (primele cinci zile), cele mai mare pierderi de masă au fost identificate în cazul hidrogelurilor G-MA 2h, G-MA 4h și HG 8h, iar hidrogelurile seriei C-O-MA-G-MA au fost degradate cel mai lent, cu excepția hidrogelului pe bază de G-MA 8h și C-O-MA unde apar pierderi drastice de masă din prima zi. După 30 de zile, s-a constatat că degradarea cea mai mare a fost suferită de hidrogelurile din seria CG, urmate de hidrogelurile HG și G-MA. În urma aspectelor discutate, s-a concluzionat că probele investigate prezintă o bună biodegradabilitate, ce variază în funcție de morfologia fiecărui hidrogel, porii de dimensiuni mari sau interconectați, determinând degradarea lor mai accelerată [114].

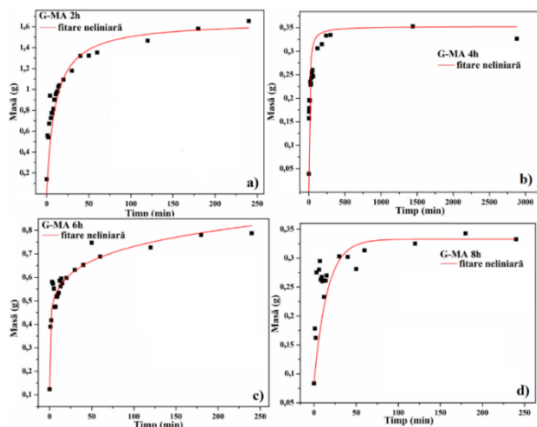


Figura 27. Curbele masă/timp ale hidrogelurilor martor G-MA 2h (a), G-MA 4h (b), G-MA 6h (c) și G-MA 8h (d).

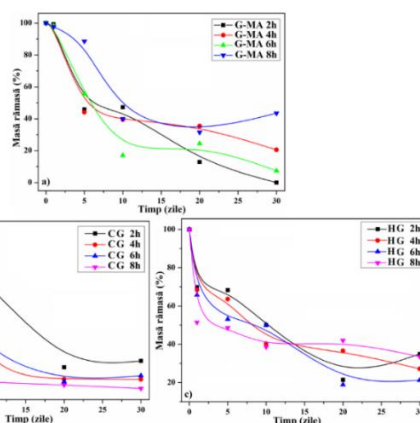


Figura 28. Studii de degradare a hidrogelurilor din seriile G-MA, CG și HG, în soluție de PBS, pH = 7,4.

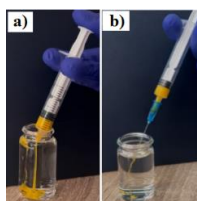


Figura 29. Imagini demonstrative ale proprietăților de injectabilitate ale hidrogelurilor HPC-O-MA-G-MA 4h (a) și C-O-MA-G-MA 4h (b).

Studiile de injectabilitate s-au realizat înainte de fotoreticulare. Prin aplicarea unei presiuni asupra pistonului seringii, hidrogelurile trec prin ac, fiind facilitată injectarea lor.

2.2.5. Concluzii

Hidrogelurile fotoreticulate sintetizate au în compoziția lor derivați celulozici, obținuți prin reacții de oxidare și metacrilare, și derivați metacrilici ai gelatinei. După investigarea structurilor chimice cu ajutorul tehnicilor spectrale FTIR și RMN, următoarele analize au vizat investigarea morfologiei, a capacității de absorbție a apei și a vitezei de degradare, datorită faptului că, prin aceste teste se poate confirma potențialul hidrogelurilor de a fi utilizate în aplicații biomedicale. Studiul morfologiei hidrogelurilor, care se corelează cu testele de degradare, a arătat că dimensiunea și aspectul porilor influențează viteza de degradare a hidrogelurilor în soluția de PBS, pH = 7,4. Hidrogelurile ale căror degradare s-a realizat treptat și aproape complet au fost hidrogelul martor G-MA 2h și hidrogelurile pe bază de HPC-O-MA sau C-O-MA și derivatul gelatinei metacrilat 4 sau 6 ore, acestea fiind mai indicate pentru aplicațiile medicale. Ultimul test foarte important realizat a fost cel prin care au fost verificate și demonstrate proprietățile de injectabilitate ale hidrogelurilor înainte de iradiere.

2.3. Hidrogeluri pe bază de derivați oxidați ai celulozei sau pululanului, funcționalizați cu amine aromatice

2.3.1. Proiectarea hidrogelurilor

Experimentele practice regăsite în cadrul acestui subcapitol au presupus funcționalizarea unor polizaharide recunoscute pentru proprietățile lor impresionante: celuloză și pululan.

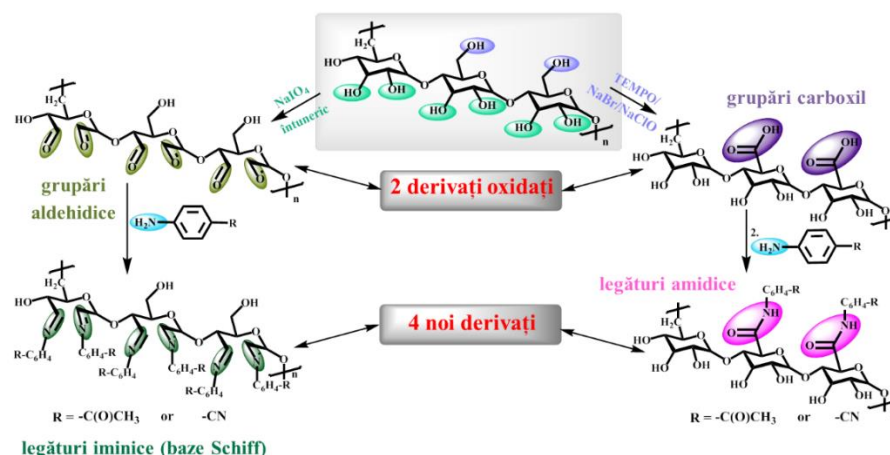


Figura 30. Reprezentarea schematică a sintezelor derivaților de pululan prin reacții oxidative, urmate de cuplarea derivaților aminici.

Reacțiile de funcționalizare ale acestor polizaharide au constat în oxidarea cu agenți de oxidare selectivi (TEMPO, NaClO și NaBr, sau NaIO₄), produșii fiind implicați ulterior în

reacții de cuplare cu amine aromatice care, de fapt, prezentau o dublă funcționalitate, cum ar fi cele cetone sau nitrilice (4-aminoacetofenonă, 4-AAPh și 4-aminoacetonitril 4-ABN). Noutatea seriei de reacții a survenit prin realizarea acestor reacții de cuplare.

Tabelul 2. Derivații de pululan sintetizați și tipul reacției prin care s-au obținut.

Denumire	Reacția chimică de obținere a derivaților de pululan
P-OT	Reacție de oxidare a pululanului în prezență de TEMPO/NaClO/NaBr
P-OT-CH ₃	Reacție de cuplare a pululanului oxidat cu TEMPO (P-OT) și 4-aminoacetofenonă
P-OT-CN	Reacție de cuplare a pululanului oxidat cu TEMPO (P-OT) și 4-aminobenzonitril
P-OP	Reacție de oxidare a pululanului în prezență de NaIO ₄
P-OP-CH ₃	Reacție de cuplare a pululanului oxidat cu NaIO ₄ (P-OP) și 4-aminoacetofenonă
P-OP-CN	Reacție de cuplare a pululanului oxidat cu NaIO ₄ (P-OP) și 4-aminobenzonitril

2.3.2. Caracterizarea fizico-chimică a hidrogelurilor

Derivații oxidați de pululan prezintă grupări caracteristice pululanului precum cele de la 3500 cm⁻¹ corespunzând grupărilor hidroxil, însă prezintă și benzi caracteristice secvențelor grefate. Prin interpretarea spectrelor, se poate confirma că reacția de oxidare în prezența radicalului TEMPO s-a realizat cu succes, dovada fiind descreșterea în intensitate a benzii de la 2925 cm⁻¹, atribuită grupărilor metilen și apariția benzii ascuțite de la 1417 cm⁻¹, caracteristică vibrațiilor legăturilor C-O din grupările carboxil. Succesul reacției de oxidare în prezență de NaIO₄ este demonstrat prin apariția în spectrul P-OP a benzii de la 1735 cm⁻¹, corespunzând vibrațiilor legăturilor C=O din grupările aldehydice formate

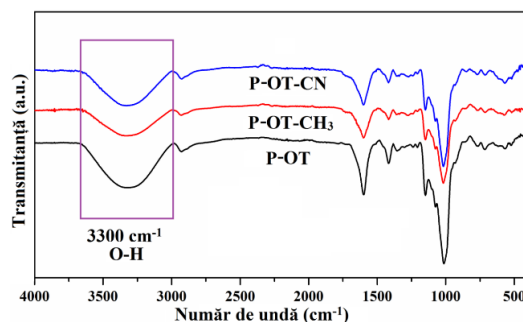


Figura 31. Spectrele FTIR ale P-OT și derivaților obținuți prin cuplare.

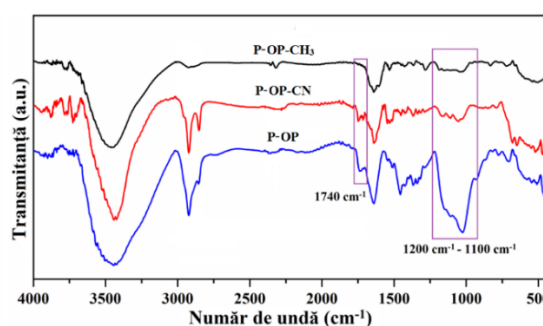


Figura 32. Spectrele FTIR ale P-OP și derivaților săi obținuți prin cuplare.

Din spectrele FTIR prezentate în **Figura 31** se observă o ușoară modificare a intensității benzilor de la 3300cm⁻¹ și 1413 cm⁻¹ corespunzătoare grupărilor carboxilice, semn că reacțiile de cuplare s-au desfășurat în mod corespunzător. Spectrele FTIR ale derivaților de P-OP (**Figura 32**) indică o descreștere a benzii de absorbție de la 1740 cm⁻¹ caracteristice grupărilor aldehydice, acest fapt datorându-se reacțiilor de cuplare și de formare a legăturilor iminice. Banda atribuită grupării nitril se regăsește în spectrul compusului P-OP-CN la 2254 cm⁻¹.

2.3.3. Aplicații – determinarea capacității de detecție a ionilor metalici din apele poluate de către derivatul de pululan cu grupări nitrilice

Aplicațiile descrise în acest subcapitol au vizat explorarea proprietăților fluorescente ale derivatului P-OP-CN datorate structurii (grupări nitril, legături iminice și inele aromatic) [117].

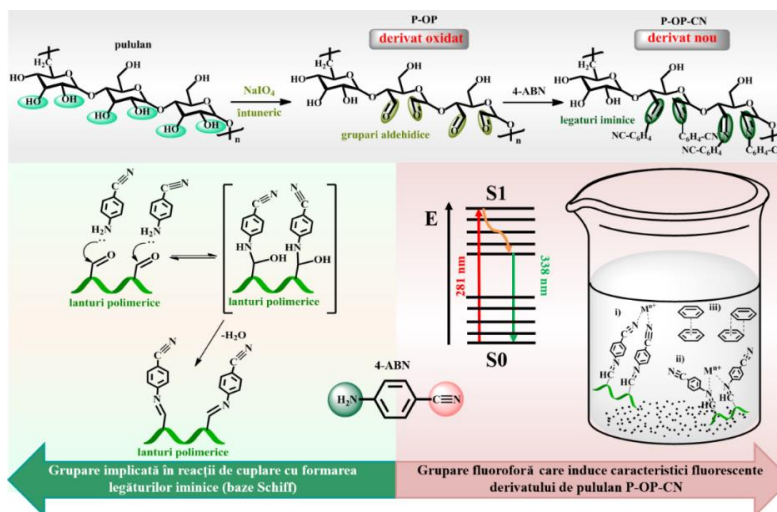


Figura 33. Reprezentare schematică a reacțiilor de sinteză a derivatului P-OP-CN și caracteristicile structurale care conferă proprietăți fluorescente.

Derivatul P-OP-CN este un compus fluorescent promițător datorită grupărilor nitrilice, al nucleelor benzenice și a legăturilor iminice formate prin grefarea de 4-ABN. Raportarea limitată în literatura de specialitate a polizaharidelor cu secvențe fluorofore, studiile realizându-se mai mult pe derivați ai dextranului, celulozei și chitosanului, a avut o contribuție semnificativă în realizarea studiului curent [121,122]. O primă etapă preliminară în determinarea proprietăților de fluorescență a probelor a fost de identificare a solventului adecvat în care s-ar putea dizolva probele P-OP-CN și compusul grefat. Mai întâi, au fost înregistrate spectrele UV ale soluțiilor de 4-ABN în DMSO și DMF (**Figura 34**), iar în urma interpretării lor s-a constatat că solventul ales și concentrația soluțiilor sunt corelate. Banda de absorbție pentru 4-ABN în DMSO, identificată la 281 nm și are absorbanta ~ 1 atunci când concentrația soluției este de 0,003 g/L [123]. După investigarea soluțiilor de 4-ABN, derivatul funcțional al pululanului, P-OP-CN, a fost analizat cu scopul de a observa comportamentul său în solvenți organici. În cazul ambelor soluții de P-OP-CN, pentru a înregistra absorbante cu valori ~ 1 , s-au realizat diluții astfel încât concentrațiile finale au fost de 0,04 g/L (DMF) și 0,03 g/L (DMSO). Comparând spectrele UV ale compușilor solubilizati atât în DMSO, cât și în DMF, și corelându-le cu concentrațiile soluțiilor, se poate constata că 4-ABN absoarbe cel

mai puternic, fiind urmat de P-OP-CN. Solubilizarea polimerului este mai eficientă în DMSO, iar soluția rezultată (0,03 g/L), pentru care s-a determinat absorbanta ca fiind 1, a fost analizată pentru a observa dacă posedă proprietăți de fluorescență. Din spectrele UV, s-a observat că ambii derivați de nitril prezintă maximum benzii de absorbție la 281 nm, iar λ a fost utilizată pentru excitația în experimentele de fluorescență, respectiv pentru a determina banda de emisie în spectrele de fluorescență și a evalua intensitatea fluorescenței compusului P-OP-CN față de cea a 4-ABN. Chiar dacă banda de absorbție a apărut la aceeași lungime de undă, benzile de emisie, diferite ca intensitate și formă, se regăsesc la lungimi de undă diferite: 342 nm (4-ABN) și 338 nm (P-OP-CN), **Figura 36**. Derivatul de pululan are proprietăți fluorescente mai puternice decât 4-ABN, cel mai probabil din cauza secvențelor de 4-ABN – compus sensibil la lumină care devine stabil prin grefarea pe lanțurile polimerice, dezactivând descompunerea atunci când derivatul polimeric este expus la radiația luminoasă.

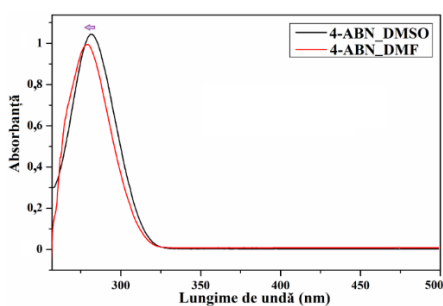


Figura 34. Spectrele UV ale 4-ABN în DMSO și DMF.

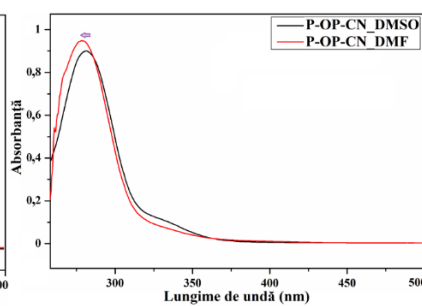


Figura 35 Spectrele UV ale P-OP-CN în DMSO și DMF.

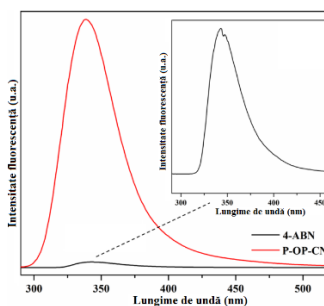


Figura 36. Spectrele de fluorescență ale P-OP-CN și 4-ABN în DMSO.

Există procese fizice sau chimice care influențează fluorescența unui compus (formarea de compuși coordinativi, transferul de energie), în sensul că pot reduce (stinge) sau crește (aprinde) intensitatea acesteia. Procesele care pot avea loc apar în urma adăugării unor soluții de compuși cu mase moleculare mici, precum ionii metalici proveniți din săruri metalice. Prin urmare, fluorescența derivatului P-OP-CN a fost evaluată când a fost analizat individual și în combinație cu ionii metalici (soluții apoase). Ionii metalici aleși în cadrul acestei analize au fost Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Na^{+} și Ca^{2+} , soluțiile acestora fiind realizate în apă distilată (de 3×10^{-3} M). Spectrele de emisie ale P-OP-CN în DMSO (0,03g/L), înregistrate la o concentrație fixă de stingere și la lungimea de undă de excitație de 281 nm oferă o bandă de emisie la 338 nm, dată de unitățile de benzonitril. În general, nu au fost remarcate modificări ale pozițiilor și formelor benzilor de fluorescență, cu

excepția intensității la care se regăsesc maximele benzilor, implicit a intensității fluorescenței P-OP-CN, care a scăzut drastic odată cu creșterea concentrațiilor de stingere.

Tabelul 3. Principalii parametri determinați după stingerea fluorescenței prezentate de P-OP-CN cu soluțiile apoase de ioni metalici.

Ion metalic	Limită de detecție $\times 10^{-5}$ (M)	Gradul stingere (%), 600×10^{-6} M	$k_{sv} (\times 10^6 \text{ M}^{-1})$	$k (\times 10^6 \text{ M}^{-1})$
Fe³⁺	0,189	100	0,83333 ($R^2=1$)	-
Cu²⁺	0,340	95,67	0,01123 ($R^2=0,986$)	0,0044 ($R^2=0,977$)
Fe²⁺	0,735	62,48	0,00515 ($R^2=0,996$)	0,0067 ($R^2=0,997$)
Pb²⁺	6,042	51,62	0,00315 ($R^2=0,986$)	0,0052 ($R^2=0,994$)
Hg²⁺	2,964	50,35	0,00217 ($R^2=0,989$)	0,0016 ($R^2=0,993$)
Ca²⁺	2,042	49,47	0,00169 ($R^2=0,995$)	-
Mn²⁺	6,638	47,57	0,00144 ($R^2=0,999$)	-
Ag⁺	3,305	46,98	0,00134 ($R^2=0,988$)	0,0009 ($R^2=0,999$)
Cd²⁺	2,428	46,11	0,00151 ($R^2=0,990$)	-
Ni²⁺	2,943	45,05	0,00125 ($R^2=0,991$)	0,0012 ($R^2=0,989$)
Zn²⁺	3,821	41,84	0,00091 ($R^2=0,994$)	0,0008 ($R^2=0,999$)
Na⁺	3,171	36,00	0,00069 ($R^2=0,989$)	0,0002 ($R^2=0,997$)

Datele prezentate în **Tabelul 3** indică că ionul Fe³⁺ este cel mai potrivit stingător pentru acest polimer, permițându-i să stingă fluorescența în procent de 100% înainte ca soluția P-OP-CN+Fe³⁺ să atingă 600×10^{-6} M. Cea mai eficientă stingere după Fe³⁺ este avută de Cu²⁺ (reducerea fluorescenței până la 95,67%, $c = 600 \times 10^{-6}$ M). În ceea ce privește stingerea fluorescenței la o concentrație fixă, ordinea descrescătoare a excelenței tuturor cationilor este următoarea: Fe³⁺>Cu²⁺>Pb²⁺>Hg²⁺>Ca²⁺>Mn²⁺>Ag⁺> Cd²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺> Na⁺. Mecanismul prin care are loc stingerea fluorescenței de către ionii metalici a fost investigat prin realizarea diagramelor Stern-Volmer. O relație liniară sugerează comportamentul dinamic al mecanismului de stingere, caracterizat prin constanta Stern-Volmer (k_{sv}), ca rezultat al interacțiunilor dintre cationii adăugați și grupările fluorofore ale polimerului în stare excitată. Dacă graficul indică o curbă, acest lucru evidențiază faptul că stingerea nu se realizează printr-un mecanism mixt (dinamic-static), mecanismul static implicând formarea unui complex lipsit de proprietăți fluorescente. **Figura 37a** prezintă spectrele de fluorescență ale soluției de P-OP-CN, înainte și după adăugarea soluției apoase de Fe³⁺. După adăugarea a 100 μ L de soluție de stingător (120×10^{-6} M), GS(%) calculat a fost de 95,97%. Din graficul concentrației în funcție de I_0/I , ilustrat în **Figura 37b**, se poate observa că stingerea fluorescenței cu Fe³⁺ are loc printr-un mecanism dinamic pe tot intervalul ($k_{sv}=0,8333 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$, estimat din panta calculată la $\lambda=338 \text{ nm}$; $R^2=1$).

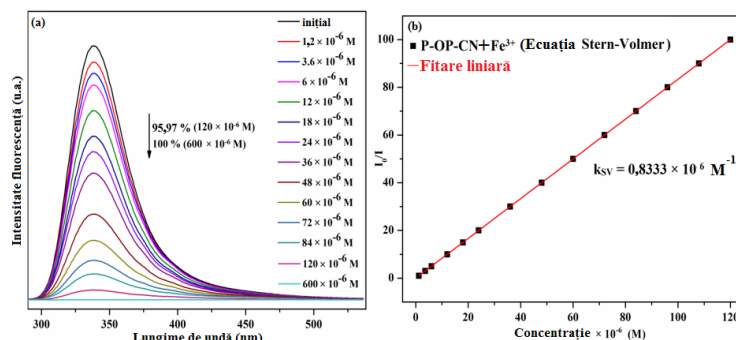


Figura 37. Spectrele de fluorescență a soluției de P-OP-CN în prezență de Fe^{3+} , la concentrații diferite **(a)** și graficul Stern-Volmer **(b)**.

Stingerea fluorescenței lui P-OP-CN cu soluție de Cu^{2+} este reprezentată în **Figura 38a** unde se observă că, la o concentrație mai mare, banda de emisie se deplasează ușor spre dreapta (~ 1 -2 nm), arătând un efect batocromic. Astfel, un grafic Stern-Volmer diferit poate fi observat în acest caz (**Figura 38b**), având aspectul unei curbe, implicat un comportament dual al mecanismului de stingere. Astfel, graficul Stern-Volmer a fost modificat pentru a include doar concentrațiile de la cea inițială la 60×10^{-6} M, care oferă o relație liniară cu I_0/I ($k_{SV} = 0,01123 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$, estimată din pantă și $R^2 = 0,986$, la $\lambda = 338$ nm), în timp ce graficul Lehrer a inclus restul concentrațiilor ($k = 0,0044 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ la $\lambda = 341$ nm; $R^2 = 0,977$). Având în vedere aspectul curbei (abatere pozitivă de la liniaritate), mecanismul predominant este cel static.

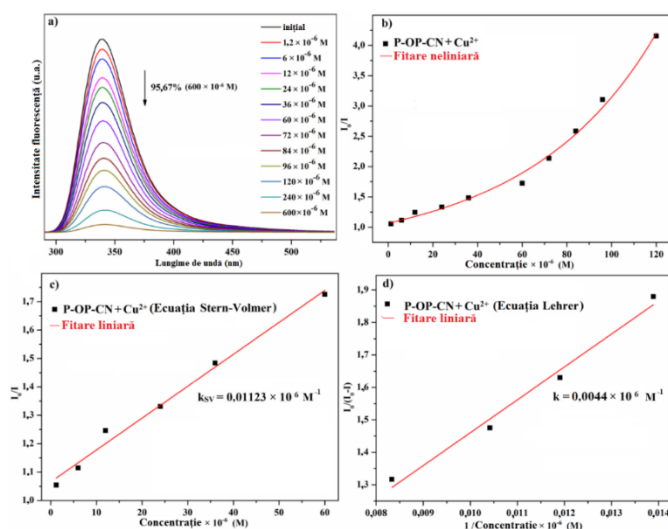


Figura 38. Spectrele de fluorescență ale soluției de P-OP-CN în prezență de Cu^{2+} , la concentrații diferite **(a)**, graficul Stern-Volmer pentru toate concentrațiile soluției de P-OP-CN+ Cu^{2+} **(b)**, pentru concentrațiile până la 60×10^{-6} M **(c)** și graficul Lehrer **(d)**.

Activitatea chemosenzorului a fost determinată prin studierea selectivității competitive a P-OP-CN pentru Fe^{3+} și Cu^{2+} , testele fiind efectuate în prezența diferiților ioni având aceeași concentrație pentru a certifica capacitatea P-OP-CN de a rezista interferenței celorlalți ioni

metalici concurenți. La aceeași cantitate de stingător (100 μL , 3×10^{-3} M), P-OP-CN a arătat o selectivitate excelentă pentru Fe^{3+} dintre toți ionii metalici.

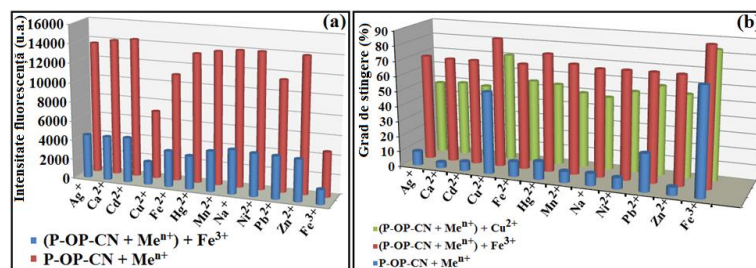


Figura 39. Studii competitive (a) și GS(%) a fluorescenței compusului P-OP-CN în prezența cationilor diverși, înainte și după adăugarea a 100 μL Fe^{3+} / Cu^{2+} (b).

Formarea compuşilor de coordinare implică interacțiunea electrostatică între perechile de electroni neparticipanți de la atomul de azot al grupărilor nitril ($-\text{C}\equiv\text{N}$) terminale în polimer, care pot acționa ca liganzi în interacțiunea cu ionii metalici ce acționează ca acceptor de electroni datorită sarcinii lor pozitive. Stoechiometria complexului format dintre P-OP-CN și Fe^{3+} a fost determinată prin graficul Job care indică modificările intensității benzilor de fluorescență la 338 nm în funcție de fracția molară a Fe^{3+} . Concentrația molară a polimerului P-OP-CN a fost calculată considerând gradul maxim de funcționalizare precum reiese din interpretarea spectrelor ^1H -RMN ale P-OP și P-OP-CN, indicând că majoritatea grupărilor aldehydice au fost transformate în grupări iminice. Intersecția dreptelor la 0,33 sugerează un raport stoechiometric de 1:2 între P-OP-CN și Fe^{3+} [125]. Asocierea dintre polimer și Fe^{3+} sau Cu^{2+} a fost investigată prin determinarea tăriei de legătură polimer-ion metalic, informație oferită de valoarea constantelor de asociere (k_a), determinate din graficul Benesi-Hildebrand modificat, indicând și viteza procesului. Având în vedere proprietățile performante de stingere ale ionilor Fe^{3+} , cea mai mare valoare k_a a fost obținută pentru sistemul P-OP-CN+ Fe^{3+} ($28,16 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$), urmat de sistemul P-OP-CN+ Cu^{2+} ($24,51 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$).

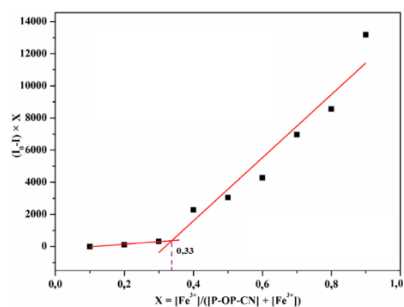


Figura 40. Graficul titrării fluorescenței cu Fe^{3+} în funcție de fracțiile molare.

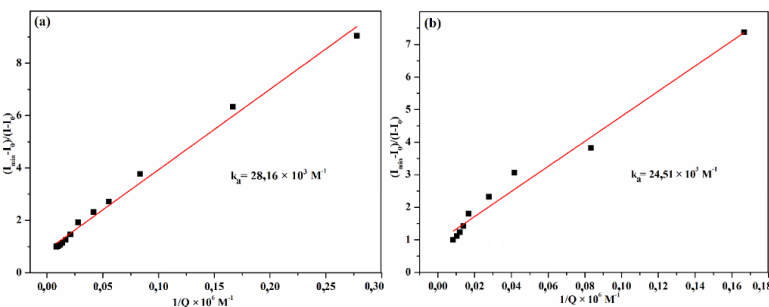


Figure 41. Graficul Benesi-Hildebrand pentru determinarea k_a atribuită complexării lui P-OP-CN cu Fe^{3+} (a) și Cu^{2+} (b) la 120×10^{-6} M.

Spectrele UV ale tuturor soluțiilor compuse (cu 100 μL de soluție de stingător) au fost înregistrate și comparate cu spectrul soluției martor. Majoritatea soluțiilor mixte au un comportament similar cu soluția martor, benzile lor de absorbție fiind la aceeași lungime de undă ($\sim 281\text{ nm}$), dar având intensități scăzute.

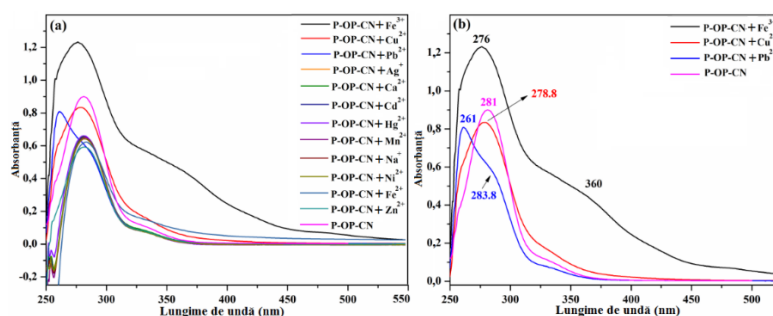


Figura 42. Spectrele UV ale P-OP-CN, înainte și după adăugarea diferiților stingători (a) și spectrele UV ale P-OP-CN în amestec cu cei mai eficienți stingători (Fe^{3+} , Cu^{2+} și Pb^{2+}) (b).

Soluțiile compuse din polimer și Fe^{3+} , Cu^{2+} sau Pb^{2+} prezintă modificări ale benzilor în ceea ce privește λ sau a aspectului. Ambele benzi polimer+ Pb^{2+} și polimer+ Fe^{3+} au intensități diferite față de soluția martor și prezintă un pic ca un umăr în partea dreaptă la 283,8nm (Pb^{2+}) și 360nm (Fe^{3+}), iar maximele suferă deplasări hipsocromice la 261nm (Pb^{2+}) și 276nm (Fe^{3+}). Soluția polimer+ Cu^{2+} prezintă o scădere ușoară a intensității absorbantei și o deplasare către valori mai mici ale lungimii de undă (278,8nm). În cazul soluției P-OP-CN+ Fe^{3+} , modificările în poziția și intensitatea benzii se datorează cel mai probabil unui transfer de sarcină intramolecular al P-OP-CN datorită conjugării electronice rezultate din legarea ionilor [126].

2.3.5. Concluzii

Obiectivele acestor experimente au constat în lărgirea sferei de derivați polizaharidici existenți prin grefarea unor funcțiuni pe lanțurile polimerice și în investigarea modificărilor suferite de polizaharide. Înainte de grefarea unor funcțiuni prin reacții de cuplare, polizaharidele au participat în reacții de oxidare cu agenți selectivi care au condus la sinteza unor derivați oxidați diferiți, cu grupări carboxilice sau carbonilice de tip aldehydic. Pe lângă modificarea proprietăților, reacțiile de grefare au oferit posibilitatea derivaților sintetizați să fie implicați în aplicații cu potențial practic. Astfel, compușii aleși pentru a fi grefați, fiind amine aromatice și având și grupări nitril sau cetonice în structura chimică, au permis deschiderea unor posibilități de utilizare ulterioară a acestora în aplicații fotochimice ce implică detectarea și captarea ionilor metalici. Dintre derivații noi, compusul P-OP-CN se evidențiază prin faptul că posedă un comportament fluorescent conferit de caracteristicile structurale provenite în

urma atașării compusului 4-ABN. Spectrul de emisie a soluției P-OP-CN în solventul DMSO, înregistrate după excitarea probei la lungimea de undă (λ) determinată din spectrul UV (281 nm), a denotat o fluorescență puternică. Această particularitate a fost investigată și în urma adăugării de soluții apoase de ioni metalici pentru a observa influența ionilor recunoscuți pentru capacitatea lor de a reduce sau accentua caracterul fluorescent al substanțelor. Modificările în intensitatea fluorescenței au apărut de la cel mai mic volum adăugat de soluție de ioni metalici (1 μ L—concentrație $1,2 \times 10^{-6}$ M) până la 1000 μ L (1200×10^{-6} M), excepție făcând ionii Fe^{3+} și Cu^{2+} care au stins fluorescența complet sau aproape în întregime în jur de 100 (120×10^{-6} M), respectiv 500 μ L (600×10^{-6} M). În cadrul acestor experimente, toate soluțiile de ioni metalici au contribuit la reducerea proprietăților fluorescente ale P-OP-CN, având rol de stingători. Prin urmare, mecanismul de stingere a fost investigat și s-a observat că diferă în funcție de soluția de stingător adăugată. Majoritatea ionilor metalici utilizați, acționează asupra fluorescenței printr-un mecanism combinat (dinamic-static) conform graficelor Stern-Volmer și Lehrer și a valorilor constantelor obținute din grafice, etapa predominantă a mecanismului fiind cea statică pentru toți stingătorii, cu excepția ionilor Fe^{2+} și Pb^{2+} , al căror mecanism predominant este dinamic. Totuși, ceilalți ioni, inclusiv Fe^{3+} , sting fluorescența printr-un mecanism dinamic. Dintre toți ionii investigați, fluorescența este redusă cel mai eficient în urma adăugării ionilor de fier trivalenți, care acționează doar prin mecanism dinamic, așa cum se întâmplă și în cazul ionilor de Mn^{2+} , Cd^{2+} și Ca^{2+} . Dorind a evidenția mai mult eficacitatea ionilor Fe^{3+} , s-au realizat studii de selectivitate în care s-au utilizat soluții ale polimerului P-OP-CN în prezența a două metale, cel de al doilea metal (Fe^{3+}) determinând o scădere drastică a fluorescenței în comparație cu primul. Modificarea fluorescenței, atribuită interacțiunilor ce se stabilesc între P-OP-CN și ionii metalici și care conduc la formarea unor complecși chimici, a fost studiată prin reprezentarea graficelor Job și Benesi-Hildebrand, a căror interpretare a furnizat informații despre stoechiometria componentelor din complex (1:2) și a tăriei legăturii.

2.4. Hidrogeluri cu reticulări multiple, pe bază de derivați de pululan, alcool polivinilic și acid 3-aminoboronic

2.4.1. Proiectarea hidrogelurilor

Experimentele prezentate în acest capitol au vizat obținerea de hidrogeluri cu reticulări multiple care să fie înzestrate cu proprietăți specifice aplicațiilor biomedicale. Pentru

proiectarea acestor hidrogeluri, am utilizat ca și componente derivați ai pululanului și PVA. Grupările funcționale grefate pe lanțurile polimerice oferă o reactivitate mărită și reprezintă motivul principal pentru care am optat pentru derivați ai pululanului în locul polizaharidei de bază. Pentru obținerea hidrogelurilor s-au utilizat doi derivați polizaharidici: carboxipululan (obținut prin oxidarea în prezență de TEMPO) și pululan dialdehidic (obținut prin oxidarea în prezență de NaIO₄). La rândul lor, derivații funcționalizați au participat în reacții de cuplare cu acidul 3-aminofenilboronic și ulterior amestecați cu soluția de PVA, în diferite rapoarte.

Tabelul 5. Rapoartele gravimetrice între componentele hidrogelurilor din seria P și T.

T₁ = P-OT-PVA		T₂ = P-OT-BA-PVA	
P-OT	PVA	P-OT-BA	PVA
25	75	25	75
50	50	50	50
75	25	75	25
P₁ = P-OP-PVA		P₂ = P-OP-BA-PVA	
P-OP	PVA	P-OP-BA	PVA
25	75	25	75
50	50	50	50
75	25	75	25

Seria T: **P-OT**=pululan oxidat în prezență de TEMPO; **P-OT-PVA**= hidrogel pe bază de P-OT și PVA; **P-OT-BA**=derivat al pululanului obținut prin reacția de cuplare dintre P-OT și acidul 3-aminofenilboronic (3-BA); **P-OT-BA-PVA** = hidrogel pe bază de P-OT-BA și PVA

Seria P: **P-OP**= pululan oxidat în prezență de NaIO₄; **P-OP-PVA** = hidrogel pe bază de P-OT și PVA; **P-OP-BA** = derivat al pululanului obținut prin reacția de cuplare dintre P-OP și acidul 3-aminofenilboronic (3-BA) ; **P-OP-BA-PVA** = hidrogel pe bază de P-OP-BA și PVA

Reticulările din hidrogelurile din seria P și T sunt de natură fizică și chimică, acestea fiind regăsite doar într-una din serii sau în ambele. În **Figura 43** sunt ilustrate structurile chimice ale precursorilor hidrogelurilor din seria P, metodele de sinteză (obținerea hidrogelurilor P1 și P2), dar și tipurile de reticulări ce se formează între grupările funcționale ale derivatului polizaharidic ales și PVA. Astfel, în seria P1, între grupările alcoolice din PVA și cele aldehidice din P-OP se identifică legături de hidrogen și legături de tip (hemi)acetal. Existența acestor legături este puțin probabilă în cazul seriei P2 deoarece resturile de 3-BA grefate sunt voluminoase și împiedică formarea lor, în schimb, noi legături chimice esterice pot apărea între PVA și secvențele de 3-BA din P-OP (P-OP-BA este considerat un compus de tip bază *Schiff* datorită secvențelor de 3-BA grefate prin legături iminice). Similar cu

hidrogelurile P1 și P2, hidrogelurile din seria T (**Figura 44**) conțin interacțiuni fizice. Între lanțurile de PVA și grupările carboxilice apărute în pululan prin reacții de oxidare se formează reticulări chimice – legături esterice provenite de la acizi carboxilici. Seria T2 conține, de asemenea, legături esterice, dar acestea provin de la 3-BA, deși ar putea exista și legături formate între grupările -COOH nereacționate și PVA.

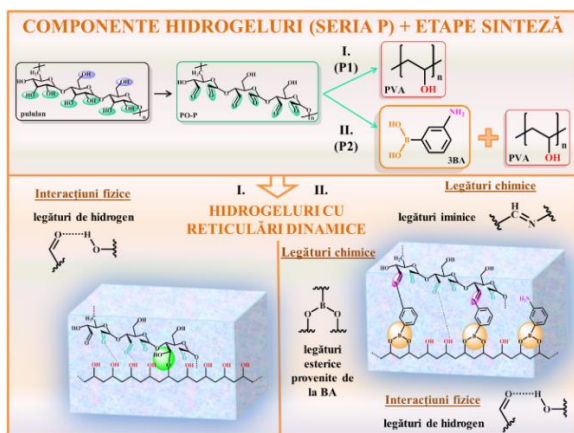


Figura 43. Schemă reprezentativă a componentelor hidrogelurilor din seria P.

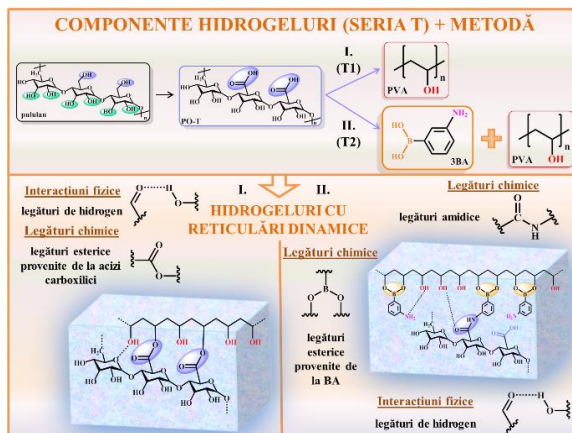


Figura 44. Schemă reprezentativă a componentelor hidrogelurilor din seria T.

2.4.2. Caracterizarea fizico-chimică a hidrogelurilor

Caracterizarea hidrogelurilor s-a realizat, mai întâi, prin metode spectrale. În **Figura 45** sunt reprezentate spectrele FTIR ale compușilor inițiali ce au fost utilizați pentru obținerea hidrogelurilor corespunzătoare. Din spectrul FTIR al seriei P1 (**Figura 46**) se presupune că rapoartele gravimetrice diferite dintre P-OP și PVA afectează intensitatea sau deplasarea benzilor. Modificări ușoare apar în cazul compusului P1 50-50 al cărui spectru suferă modificări ale benzii de la 3300 cm^{-1} , caracteristică grupărilor hidroxil. Aceasta poate fi o consecință a faptului că între PVA și derivatul oxidat al pululanului se creează un număr de legături de hidrogen intracatenare proporțional cu cel al legăturilor intercatenare formate, spre deosebire de P1 25-75 și P1 75-25. De asemenea, la 837 cm^{-1} apare banda caracteristică pentru PVA, aceasta fiind mai evidentă în spectrul hidrogelului compus predominant din PVA (P1 25-75). În schimb, în cazul tuturor compușilor, banda de la $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ reprezintă o deplasare a benzii caracteristice de la 1092 cm^{-1} pentru PVA, asemănarea cea mai mare, din punct de vedere al intensității și alurii fiind între PVA și hidrogelul P1 75-25. Pe lângă benzile corespunzătoare grupărilor din PVA și P-OP, caracteristice seriei de hidrogeluri P2 sunt și benzile atribuite grupărilor provenite din derivatul acidului boronic ce sunt regăsite în spectrul FTIR între $400-710\text{ cm}^{-1}$ (vibrații B-O, B-C) și 1596 cm^{-1} (vibrațiile C-H din nucleul aromatic).

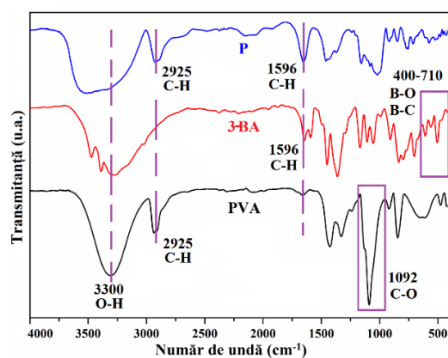


Figura 45. Spectrele ATR-FTIR ale compușilor P, 3-BA și PVA.

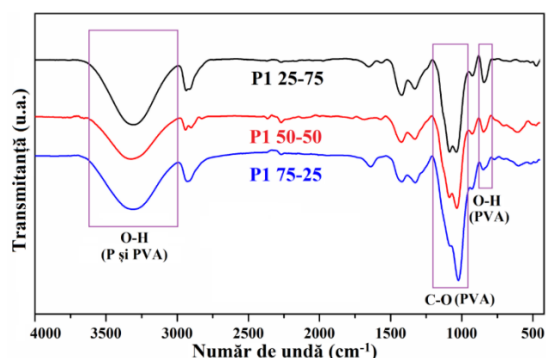


Figura 46. Spectrele ATR-FTIR ale seriei de hidrogeli P1.

Spectrul RMN a lui P-OT-BA prezintă în zona alifatică picuri de la unitățile din pululan și produșii oxidați, dar și noi picuri precum cel al protonului amidic la 7,4 ppm. Altă dovadă a sintezei este reprezentată de semnalele de la 6,7-7,2 ppm ale protonilor aromatici din 3-BA.

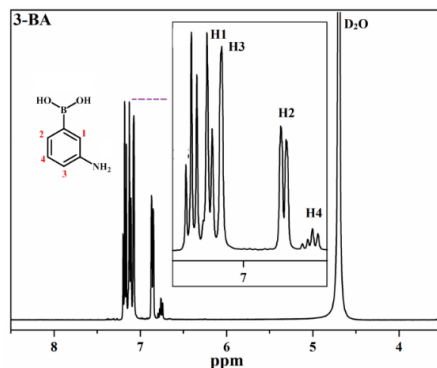


Figura 47. Spectrul ^1H -RMN a acidului 3-aminofenilboronic (3-BA).

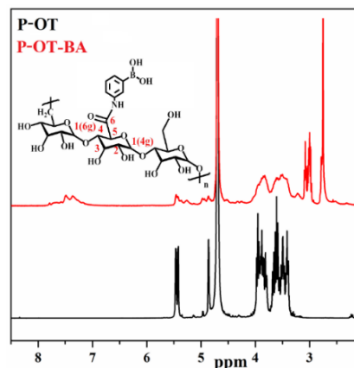


Figura 48. Spectrele ^1H -RMN ale compușilor P-OT și P-OT-BA.

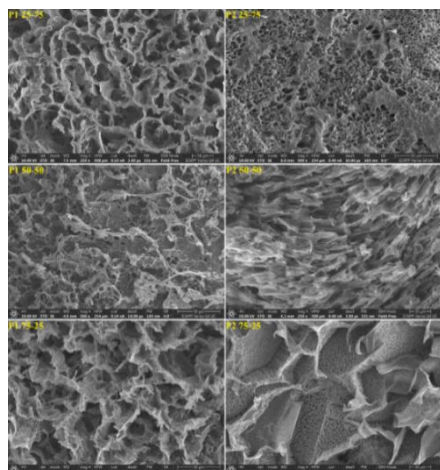


Figura 49. Microfotografii SEM ale hidrogelurilor din seriile P1 și P2.

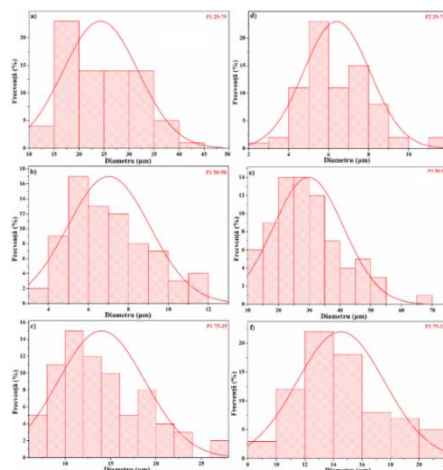


Figura 50. Histogramele distribuției diametrului avut de porii hidrogelurilor din seriile P1 și P2.

În urma analizei microgafiilor SEM, s-a constatat faptul că rapoartele gravimetrice diferite ale componentelor din hidrogeluri determină modificări morfologice. Grefarea secvențelor de 3-BA contribuie la schimbarea mărimii porilor, respectiv a distribuției acestora. Cu toate acestea, compoziția și distribuția omogenă a porilor sugerează faptul că aceste componente sunt bine compatibilizate. Cele două serii de hidrogeluri prezintă pori interconectați care ar permite absorbția unor lichide, devenind candidați preferați pentru aplicații biologice. Hidrogelurile cu conținut mare de derivat polizaharidic prezintă pori de dimensiuni mai mici decât cele în care raportul este egal sau componenta majoră este PVA.

Prin studiul de investigare a „capacității de umflare”, au fost realizate curbele masă/timp din care au rezultat trei comportamente diferite ale hidrogelurilor seriei P și T. Diferitele rapoarte gravimetrice dintre componente și natura reticulărilor existente își exercită influența asupra capacității de umflare care, fie variază de la o probă la alta, fie adoptă un caracter similar. Degradarea probelor P2 25-75 și T2 25-75 are loc la ~178 minute. În **Figura 51b** se observă apariția unui platou în jurul valorii de 60 minute, contrar **Figurii 51a** când maximul de absorbție a apei este atins imediat înainte de a începe descompunerea. Rezultatele apropiate pot fi justificate cel mai probabil datorită faptului că probele au raportul gravimetric pululan modificat/PVA identic și conțin reticulări formate prin secvențele grefate ale 3-BA. Stabilitatea hidrogelurilor P2 50-50 și T2 75-25 (**Figura 52**) în apă este aproape inexistentă, proba P2 50-50 fiind mai rezistentă la contactul cu apa și degradându-se complet în 9 minute, în timp ce proba T2 75-25 este descompusă în doar 5 minute de la imersare. Instabilitatea mare este întâlnită în cazul hidrogelului P2 75-25 pentru care nu au putut fi determinate variațiile de masă în urma absorbției de apă, acesta descompunându-se integral de la prima măsurare. Un considerent important pentru care aceste hidrogeluri sunt instabile este acela că hidrogelurile sunt mai rigide și casante, ca urmare a unui raport mic de PVA (oferă flexibilitate). În urma rezultatelor obținute se poate aprecia faptul că hidrogelul T2 75-25, în care raportul gravimetric al pululanului carboxilic este mai mare decât cel de PVA, are cea mai bună capacitate de absorbție, însă degradarea acestuia are loc foarte repede. De asemenea, hidrogelurile T1 25-75 și T1 50-50 au bune proprietăți absorbante, iar degradarea lor are loc parțial, după un timp îndelungat. Dintre toate hidrogelurile seriei P, o capacitate de absorbție remarcabilă este cea a hidrogelului cu raportul gravimetric de pululan dialdehidă mai mare decât de PVA, P2 75-25 (care conține legături esterice provenite de la acidul boronic). Totuși,

pentru acesta nu au putut fi realizate măsurători, degradarea sa fiind totală și extrem de rapidă (cateva secunde). Astfel, putem deduce că legăturile realizate cu 3-BA îmbunătățesc absorbția de lichide, dar pe termen scurt, întrucât aceste hidrogeluri se degradează cel mai repede. Alte hidrogeluri ale seriei P cu o bună capacitate de umflare sunt P1 25-75 și P1 75-25.

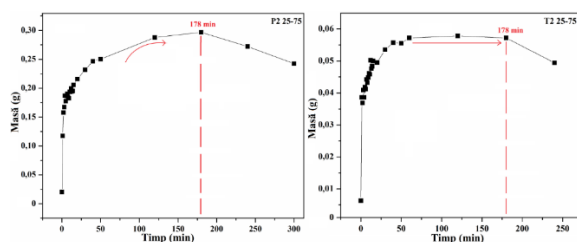


Figura 51. Curbele masă/timp ale hidrogelurilor P2 25-75 (a) și T2 25-75 (b).

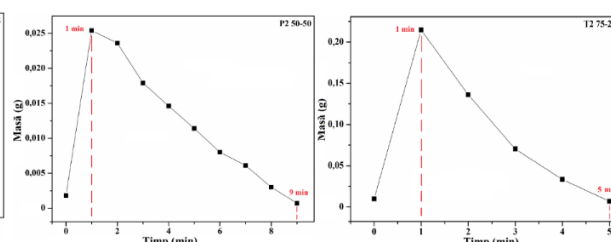


Figura 52. Curbele masă/timp ale hidrogelurilor P2 50-50 (a) și T2 75-25 (b).

Au fost obținute informații despre volumul, densitatea și porozitatea pentru fiecare hidrogel în stare umedă. Presupunând că ρ ar fi determinat în procente, se poate constata că există valori similare pentru ρ și P(%) în cazul tuturor hidrogelurilor (**Figura 53**). Spectrul XRD al hidrogelului PVA a fost comparat cu spectrele hidrogelurilor din seriile P și T care au conținutul cel mai mare în PVA. Picurile atribuite alcoolului sunt regăsite în spectrul PVA la $19,6^\circ$, $22,6^\circ$ și $40,8^\circ$ și corespund zonelor cristaline datorate multitudinii de legături de hidrogen dintre grupările alcoolice [131]. Fiecare hidrogel are o cristalinitate diferită de celelalte, ea scăzând în ordinea: PVA > T2 25-75 > P2 25-75 > T1 25-75 > P1 25-75.

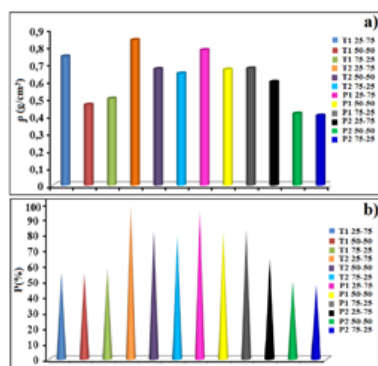


Figura 53. Densitatea (a) și porozitatea (b) hidrogelurilor în stare umedă.

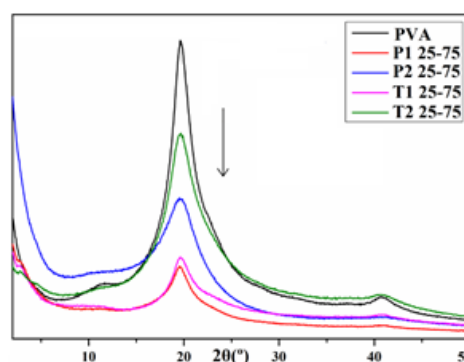


Figure 54. Spectrele XRD pentru PVA și hidrogelurile seriilor P și T cu raportul între derivatul de pululan și PVA de 25-75

2.4.3. Aplicații – perspective

Incontestabil, cercetarea în chimia macromoleculară a presupus în ultimii ani dezvoltarea de materiale polimerice încadrate în sfera „green chemistry” (compuși de proveniență și solvenții, aleși pentru a fi manipulați în experimente, ce nu trebuie să prezinte

toxicitate), cu proprietăți impresionante și vaste, care să permită utilizarea acestora în mai multe aplicații. Plecând de la acest aspect, am urmărit să extind experimentele realizate în cadrul elaborării tezei de doctorat și să valorific proprietățile oferite de polizaharide prin exploatarea proprietății lor de a obține hidrogeluri, caracterizate prin porozitate mare. Hidrogelurile sintetizate în acest subcapitol sunt materiale propice aplicațiilor ce presupun sinteza de nanoparticule metalice. În **capitolul 2.1.** am expus motivele pentru care generarea lor din precursori prezintă o serie de avantaje față de alte tehnici, iar intenția în acest capitol este de a le utiliza pe viitor ca agenți de reducere a metalelor din precursori, dar și ca agenți de stabilizare a nanoparticulelor formate [133]. Totodată, hidrogelurile pot fi utilizate în combinație cu compuși fotosensibili pentru a forma rețele cu mai multe tipuri de reticulări, care să permită includerea unor nanoparticule de fotocatalizatori. Alte aplicații posibile presupun utilizarea hidrogelurilor ca materiale bioadsorbante pentru poluanții organici și anorganici regăsiți în apele contaminate, aplicații asemănătoare celor din **capitolul 2.3.** Acest lucru poate fi posibil datorită grupărilor carboxil ale derivaților oxidați de pululan, ce pot capta coloranții cationici, însă capacitatea de adsorbție trebuie evaluată având în vedere influența a diverși parametri precum: pH-ul, tipul de colorant, doza de adsorbant [134]. Astfel de studii se găsesc deja în literatura de specialitate, dar noutatea hidrogelurilor se referă la legăturile esterice provenite de la acidul 3-aminofenilboronic (legături reversibile), oferind materialelor proprietăți mecanice și chimice bune și o posibilă aplicație în domeniul biomedical.

2.4.4. Concluzii

Tehnicile spectrale au demonstrat succesul reacțiilor de oxidare ale pululanului, a celor de cuplare cu 3-BA și formarea hidrogelurilor din PVA și derivații de pululan obținuți. Analiza SEM a permis investigarea morfologiei prezentate de fiecare hidrogel, putându-se observa faptul că sunt materiale poroase, cu dimensiunea porilor de ordinul micrometrilor. Testele de determinare a porozității s-au realizat cu scopul de a completa interpretările rezultatelor oferite prin analiza SEM. Caracteristica principală de investigat a fost capacitatea de absorbție a lichidelor, fiind calculate gradele de umflare. Analizând valorile obținute, s-a constatat că, deși raportul de pululan cu secvențe de 3-BA variază de la hidrogel la hidrogel, 3-BA determină o absorbție puternică de lichid, urmată de colapsarea materialelor astfel încât se poate concluziona că hidrogelurile fără secvențe de 3-BA sunt mai stabile când se află în stare umedă. În concluzie, studiile realizate pe hidrogelurile seriilor T și P sunt preliminare, urmând a fi caracterizate riguros și testate pentru aplicațiile propuse.

CONCLUZII GENERALE

Experimentele realizate în cadrul acestei teze de doctorat au avut rolul de a pune în practică noțiunile însușite în urma studiului literaturii științifice din domeniul tezei de doctorat, în domeniul polizaharidelor și al fotochimiei, cu precizarea că unele protocoale de sinteză consacrate au fost ajustate pentru obținerea de compuși și materiale polimerice noi. Partea introductivă, de studiu al stadiului actual de cunoștințe în domeniul tezei, a reprezentat „linia de start” a parcursului meu științific, menit să aducă în prim plan noi idei, concepte și realizări, toate acestea cu rolul de a satisface nevoile lumii contemporane în domenii de mare interes, precum cel biomedical și al mediului. Ca și concluzii generale ale tezei de doctorat, se desprind idei ce pot fi delimitate pe capitolele dedicate direcțiilor practice abordate:

Nanocompozite hibride fotoreticulate, pe bază de acetat de celuloză modificat, oxid de ceriu și nanoparticule de metale nobile

✓ Au fost dezvoltate rețele polimerice fotoreticulate pe bază de compuși naturali modificate chimic astfel încât să conțină grupări fotosensibile (metacrilice) – acetat de celuloză și comonomeri uretan-metacrilici (ulei de ricin sau polipropilen glicol). Uleiul de ricin s-a dovedit mai bun comonomer, motiv pentru care componentele organice utilizate în prepararea nanocompozitelor au fost doar un derivat al acetatului de celuloză și al uleiului de ricin.

✓ Subiectul de cercetare în cadrul acestui capitol a constat în optimizarea activității fotocatalitice a CeO_2 prin includerea sa în rețelele sintetizate cu rol de matrice suport și testarea eficienței fotocatalitice în degradarea unor poluanți organici (verde de brilliant, rodamină B, roșu de Congo și 4-nitrofenol).

✓ Nanocompozitele, sintetizate sub formă de filme polimerice, au componente organice și anorganice (CeO_2 și metale nobile – Au, Ag, Pd). Analiza SEM a evidențiat faptul că raportul gravimetric între cele două componente organice este hotărâtor în obținerea proprietăților dorite. Astfel, cea mai bună eficiență fotocatalitică a fost determinată pentru filmele în care raportul între componentele organice (derivat al acetatului de celuloză și comonomeri) a fost de 50:50 și care conțin nanoparticulele generate fotochimic *in situ*.

✓ Dintre toți poluanții organici din studiile de fotodegradare, verde de brilliant a fost descompus cel mai rapid sub acțiunea filmului F1-CeAg care s-a dovedit a fi cel mai eficient.

✓ Filmele nanocompozite sintetizate se remarcă și prin păstrarea performanței impresionante, apropiată de 100%, chiar și la multiple cicluri de utilizare.

Hidrogeluri injectabile pe bază de derivați celulozici și gelatină, reticulate fotochimic

✓ Au fost sintetizați derivați funcționali ai unor compuși celulozici (celuloză și hidroxipropilceluloză – HPC) și ai gelatinei în urma efectuării unor reacții caracteristice grupărilor din structurile lor. Fiecare precursor a fost supus reacției cu anhidrida metacrilică, notabil, compușii celulozici au necesitat în prealabil oxidări cu agenți de oxidare specifici pentru a crea grupările capabile să reacționeze cu anhidrida. Astfel, celuloza a fost oxidată în prezența radicalului TEMPO și a NaIO_4 pentru a converti toate grupările hidroxilice în grupări carboxil și a scinda legătura dintre atomii de carbon din poziția „2” și „3”, iar HPC a fost oxidată în prezență de HClO pentru a obține grupări cetonice din cele hidroxil.

✓ Au fost dezvoltate hidrogeluri fotoreticulate pe bază de derivații celulozici metacrilici și derivatul metacrilic al gelatinei. Pe lângă reticulările obținute prin fotopolimerizare, hidrogelul alcătuit din derivații metacrilici ai HPC și gelatinei prezintă și reticulări de natură chimică (legături iminice stabilite între grupările cetonice formate și grupările aminice ale gelatinei care nu au reacționat cu anhidrida metacrilică), spre deosebire de hidrogelul pe bază de celuloză metacrilică care s-a obținut exclusiv prin reticulare fotochimică.

✓ Sinteza hidrogelurilor din acest capitol poate avea implicații în domeniul biomedical, mai precis de reparare tisulară, motiv pentru care hidrogelurile fotoreticulate au fost testate pentru a determina capacitatea de absorbție a apei și a vitezei de degradare în medii care să imite fluidele biologice (PBS, pH=7,4), iar amestecul compușilor înainte de fotopolimerizare a fost testat pentru a determina proprietățile de injectabilitate. S-a demonstrat că hidrogelurile preparate prezintă proprietăți de absorbție și de injectabilitate excelente. Degradarea hidrogelurilor compuse din derivații celulozici și gelatină metacrilată (4 sau 6 ore) s-a realizat treptat și aproape în totalitate, sugerând potențialul lor de utilizare în aplicații medicale.

Hidrogeluri pe bază de derivați oxidați ai celulozei (c) sau pululanului (p), funcționalizați cu amine aromatice

✓ Au fost sintetizați derivați funcționali ai celulozei și pululanului în urma efectuării unor reacții de oxidare, fie în prezența sistemului TEMPO/ NaClO / NaBr (formând compuși intermediari cu grupări carboxil), fie în prezență de NaIO_4 (formând compuși cu grupări aldehidice), și a unor reacții de cuplare între derivații oxidați și amine aromatice substituie în poziția *para* (formând compuși cu grupări amidice sau iminice). Astfel, proprietățile de solubilitate ale polizaharidelor s-au modificat, derivații celulozici și cei ai pululanului devenind parțial, respectiv total, solubili în solvenți organici (DMSO și DMF).

✓ Derivatul P-OP-CN, obținut prin oxidarea pululanului cu NaIO_4 și a reacției de cuplare a produsul de oxidare cu 4-aminobenzonitril, prezintă interes datorită caracterului fluorescent.

✓ Caracterul fluorescent al compusului a fost evaluat mai departe atunci când soluției de P-OP-CN în DMSO i-au fost adăugate soluții de ioni metalici – cunoscuți pentru capacitățile lor de a modifica proprietățile fluorescente. Au fost testați numeroși ioni metalici, fiecare având rol de stingător al fluorescenței polimerului, însă numai ionii de Fe^{3+} au fost capabili să o stingă complet la concentrația soluției de 120×10^{-6} M, fiind urmați de ionii de Cu^{2+} , capabili să stingă fluorescența aproape în întregime la concentrația soluției de 600×10^{-6} M.

✓ Mecanismele sub care au avut loc stingerile de fluorescență la adăugarea ionilor metalici au fost investigate și s-a observat caracterul dinamic al mecanismului în cazul ionilor de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} și Ca^{2+} și caracterul dinamic-static al celorlalți ioni (pentru ionii de Fe^{2+} și Pb^{2+} fiind predominantă etapă dinamică, iar pentru restul ionilor fiind predominantă etapa statică).

✓ Studiile de selectivitate realizate au evidențiat afinitatea compusului P-OP-CN pentru ionii de Fe^{3+} . Au fost preparate noi soluții ale polimerului P-OP-CN în care au fost adăugate soluțiile a două metale (primul fiind un metal testat, iar al doilea fiind Fe^{3+}). S-a observat că, la adăugarea celui de al doilea metal, fluorescența scade brusc.

✓ Cunoscând că modificările fluorescenței ce apar la adăugarea de ioni metalici se datorează interacțiunilor, stabilite între polimer și ionii metalici, care implică formarea de complecși chimici, s-a investigat stoechiometria și a tăria legăturii. Rezultatele au evidențiat stoechiometria de 1:2 între Fe^{3+} și P-P-CN, cu interacțiuni puternice între componente.

Hidrogeluri cu reticulări multiple, pe bază de derivați de pululan (p), alcool polivinilic (PVA) și acid 3-aminoboronic (3-BA)

✓ Au fost dezvoltate mai multe tipuri de hidrogeluri cu reticulări multiple pe bază de pululan și PVA: hidrogeluri a căror componentă polizaharidică a fost pululanul oxidat cu sistemul TEMPO/ NaClO / NaBr sau NaIO_4 și hidrogeluri a căror componentă polizaharidică a fost produsul de cuplare dintre produșii oxidați și acidul 3-aminoboronic.

✓ Reticulările hidrogelurilor pe bază de PVA și pululanul dialdehidă sunt: legături de hidrogen în hidrogelul format din PVA și pululanul dialdehidă și legături de hidrogen, legături iminice și legăturilor de tip ester boronic pentru hidrogelul compus din PVA și pululanul dialdehidă cuplat cu derivatul acidului boronic.

✓ Reticulările hidrogelurilor pe bază de PVA și 6-carboxipululan sunt: legături de hidrogen și legături de tip ester carboxilic pentru hidrogelul compus din PVA și 6-carboxipululan și legături de hidrogen, legături amidice și legături de tip ester boronic pentru hidrogelul compus din PVA și 6-carboxipululan cuplat cu acidul boronic.

✓ Hidrogelurile sintetizate au fost investigate din punct de vedere al porozității și al proprietăților de absorbție a lichidelor. Aceste hidrogeluri sunt materiale poroase, cu pori de dimensiuni considerabile, de ordinul micrometrilor. În ceea ce privește capacitatea de umflare, includerea acidului boronic conduce la o absorbție puternică care este urmată de colapsarea materialelor, fapt ce indică o stabilitate mai bună în stare uscată decât în stare umedă a hidrogelurilor conținând secvențe de acid boronic.

✓ Perspectivile de viitor ce vizează aceste hidrogeluri presupun efectuarea unor noi reacții chimice pentru a introduce secvențe fotopolimerizabile, capabile de a forma fotoreticulări prin expunerea la diverse surse de radiații.

BIBLIOGRAFIE SELECTATĂ

* Mohammed ASA, Naveed M, Jost N. Polysaccharides; classification, chemical properties, and future perspective applications in fields of pharmacology and biological medicine (A review of current applications and upcoming potentialities). *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 2359–2371, 2021.

* Coseri S, Biliuta G, Simionescu BC, Stana-Kleinschek K, Ribitsch V, Harabagiu V. Oxidized cellulose-survey of the most recent achievements. *Carbohydrate Polymers*, 93, 207215, 2013.

* Adeleye OA, Bamiro OA, Albalawi DA, Alotaibi AS, Iqbal H, Sanyaolu S, Femi-Oyewo MN, Sodeinde KO, Yahaya ZS, Thiripuranathar G, Menaa F. Characterizations of alpha-cellulose and microcrystalline cellulose isolated from cocoa pod husk as a potential pharmaceutical excipient. *Materials*, 15, 5992, 2022.

* Culica ME, Chibac-Scutaru AL, Asandulesa M, Melinte V, Cojocaru C, Coseri S. Convertible cellulosic platforms with manageable loads of 1-hydroxybenzotriazole: their preparation and conductive behavior. *Cellulose*, 29, 9847–9863, 2022.

* Raychaudhuri R, Naik S, Shreya AB, Kandpal N, Pandey A, Kalthur G, Mutalik S. Pullulan based stimuli responsive and sub cellular targeted nanoplateforms for biomedical application: synthesis, nanoformulations and toxicological perspective. *International Journal of Biological Macromolecules*, 161, 1189–1205, 2020.

- * Orelma H, Vuoriluoto M, Johansson L-S, Campbell JM, Filpponen I, Biesalski M, Rojas OJ. Preparation of photoreactive nanocellulosic materials via benzophenone grafting. *RSC Advances*, 6, 85100–85106, 2016.
- * Sood A, Gupta A, Agrawal G. Recent advances in polysaccharides based biomaterials for drug delivery and tissue engineering applications. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100067, 2021.
- * Singh SR, Kaur N, Singh D, Purewal SS, Kennedy JF. Pullulan in pharmaceutical and cosmeceutical formulations: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 231, 123353, 2023.
- * Li Z, Lin Z. Recent advances in polysaccharide-based hydrogels for synthesis and applications. *Aggregate*, 2, 1–26, 2021.
- * Chen Y, Li J, Lu J, Ding M, Chen Y. Synthesis and properties of poly(vinyl alcohol) hydrogels with high strength and toughness. *Polymer Testing*, 108, 107516, 2022.
- * Amoresi RAC, Oliveira RC, Marana NL, De Almeida PB, Prata PS, Zaghet MA, Longo E, Sambrano JR, Simões AZ. CeO₂ nanoparticle morphologies and their corresponding crystalline planes for the photocatalytic degradation of organic pollutants. *ACS Applied Nano Materials*, 2, 6513–6526, 2019.
- * Kusmierek E. A CeO₂ semiconductor as a photocatalytic and photoelectrocatalytic material for the remediation of pollutants in industrial wastewater: a review. *Catalysts*, 10, 1435, 2020.
- * Dogan-Guner EM, Schueneman GT, Shofner ML, Meredith JC. Acryloyl-modified cellulose nanocrystals: Effects of substitution on crystallinity and copolymerization with acrylic monomers. *Cellulose*, 28, 10875–10889, 2021.
- * Chibac-Scutaru AL, Podasca V, Timpu D, Melinte V. Comparative study on the influence of noble metal nanoparticles (Ag, Au, Pd) on the photocatalytic activity of ZnO NPs embedded in renewable castor oil polymer matrices. *Materials*, 13, 3468, 2020.
- * Ribas-Massonis A, Cicujano M, Duran J, Besalú E, Poater A. Free-radical photopolymerization for curing products for refinish coatings market. *Polymers*, 14, 2856, 2022.
- * Saravanan A, Kumar PS, Jeevanantham S, Karishma S, Tajsabreen B, Yaashikaa PR, Reshma B. Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere*, 280, 130595, 2021.
- * Xu H, Hao Z, Feng W, Wang T, Li Y. Mechanism of photodegradation of organic pollutants

in seawater by TiO₂-based photocatalysts and improvement in their performance. *ACS Omega*, 6, 30698–30707, 2021.

* Gao F, Jiao C, Yu B, Cong H, Shen Y. Preparation and biomedical application of injectable hydrogels. *Materials Chemistry Frontiers*, 5, 4912–4936, 2021.

* Mo C, Xiang L, Chen Y. Advances in injectable and self-healing polysaccharide hydrogel based on the Schiff base reaction. *Macromolecular Rapid Communications*, 42, 2100025, 2021.

* Murariu M, Stroea L. Increasing detection sensitivity of fluorescent polymeric sensors containing fluorescein derivatives by Au NPs. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 291, 122279, 2023.

* Iqhrammullah M, Marlina M, Khalil HPSA, Kurniawan KH, Suyanto H, Hedwig R, Karnadi I, Olaiya NG, Abdullah CK, Abdulmadjid SN. Characterization and performance evaluation of cellulose acetate-polyurethane film for lead II ion removal. *Polymers*, 12, 1317, 2020.

* Bercea M, Biliuta G, Avadanei M, Baron RI, Butnaru M, Coseri S. Self-healing hydrogels of oxidized pullulan and poly (vinyl alcohol). *Carbohydrate Polymers*, 206, 210–219, 2019.

ANEXA I – DISEMINAREA REZULTATELOR

Lucrări publicate în reviste științifice cotate ISI, ale căror rezultate constituie subiectul tezei de doctorat:

1. V. Melinte, **Sabina I. Trifan**, A.L. Chibac-Scutaru, V. Podasca, S. Coseri, Reusable catalysts based on CeO₂/cellulose derivative with visible light photocatalytic activity tuned by noble metal nanoparticles inclusion. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, 222, 736-749. **(FI=8,2)**

2. **Ioana-Sabina Trifan**, A.L. Chibac-Scutaru, V. Melinte, S. Coseri, Photopolymerization Pattern of New Methacrylate Cellulose Acetate Derivatives, *Polymers*, 2024, 16, 560. **(FI=4,7)**

3. **Ioana-Sabina Trifan**, M. Murariu, G. Biliuta, S. Coseri, Two-Step Synthesis of a Pullulan-Derived Polymeric Fluorophore with Metal Ion Sensing Abilities, *Macromol. Rapid Commun.*, 2025, 16, 560. **(FI=4,2)**

Lucrări publicate în reviste științifice cotate ISI, ale căror rezultate nu constituie subiectul tezei de doctorat:

1. **Sabina Ioana Trifan**, D. Ivanov, Strategies of hyaluronan chemical modifications for biomedical applications, *Rev. Roum. Chim.*, 2023, 68(5-6), 203-209. **(FI=0,4)**

2. R. Rotaru, V. Melinte, **Ioana-Sabina Trifan***, Biophysical Stimulation for Bone Regeneration with chitosan/barium titanate ferroelectric composite, *P.C.C.P.*, 2024, 26, 13875-13883. (FI=2,9)

Lucrări publicate în reviste științifice necotate ISI:

1. V. Allegra, I. Duceac, **Sabina Trifan**, A. Catini, E. Carino, R. Capuano, K. Pushparaj, C. Di Natale, Organic Electrochemical Transistor as a VOCs Sensor, *Lecture Notes in Electrical Engineering*, 2025, 1134, 94–101.

Sustinerea de comunicări orale în cadrul unor conferințe științifice naționale și internaționale sau a unor mobilități:

1. **Ioana-Sabina Trifan**, V. Melinte, A.L. Chibac-Scutaru, S. Coseri, Effect of functionalization degree of cellulose derivatives on their properties and photopolymerization profile, a XXXVI-a Ediție a *Conferinței Naționale de Chimie*, CNChim, Călimănești-Căciulata, Vâlcea, România, 4-8 octombrie, **2022**.

2. **Ioana-Sabina Trifan**, V. Melinte, A.L. Chibac-Scutaru, S. Coseri, Photopolymerization profile of modified cellulose, 3rd Edition of *Open Door to The Future. Scientific Communications of Young Researchers*, MacroYouth, Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Iași, 18 noiembrie, **2022**.

3. **Ioana-Sabina Trifan**, Photopolymerization profile of modified cellulose, seminar în cadrul mobilității la Universitatea Tor Vergata, Facultatea de Chimie, Roma, Italia, 2 mai, **2023**.

4. **Ioana-Sabina Trifan**, I.A. Duceac, Experiența unui stagiul la Universitatea „Tor Vergata” din Roma prin proiectul Volatevs, *Conferința Finală a proiectului „BioNanoTech-Suport, Centru suport pentru proiecte Orizont 2020”*, Palas, Iași, România, 8 iunie, **2023**.

5. **Ioana-Sabina Trifan**, S. Coseri, Flexible network formation by pullulan functionalization with versatile chromophores, *Materials, Methods & Technologies*, 25th International Conference, Burgas, Bulgaria, 17-20 august, **2023**.

6. **Ioana-Sabina Trifan**, S. Coseri, Increasing the chemical functionality of biopolymers using benzyl amines derivatives - the case of pullulan, 29th Edition of *Conference of Progress in Organic and Macromolecular Compounds*, MacroIasi, Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Iași, România, 4-6 octombrie, **2023**.

7. **Ioana-Sabina Trifan**, M. Murariu, G. Biliuta, S. Coseri, Synthesis, characterization and fluorescent behavior of a chemosensor based on a derivative of pullulan and benzonitrile,

5th Edition of Open Door to the Future Scientific Communications of Young Researchers, „MacroYouth 2024”, 15 noiembrie, **2024**, Iași, România. – **Premiul Sorin I. Roșca** al Societății de Chimie din România.

8. Ioana-Sabina Trifan, M. Murariu, G. Biliuta, S. Coseri, Investigation of the fluorescent behavior of a pullulan derivative with pending nitrile groups in the presence and the absence of metal ions solution, *8th International Conference of the Doctoral School*, „CSD 2025”, 14-16 mai, **2025**, Universitatea „Gheorghe Asachi”, Iași, România.

9. Ioana-Sabina Trifan, M. Murariu, G. Biliuta, S. Coseri, Fluorescent pullulan derivative with high sensing toward trivalent iron ions detection in wastewaters, *19th International Conference on Chemistry and the Environment*, „ICCE 2025”, 8-12 iunie, **2025**, Belgrad, Serbia.

Postere prezentate în cadrul unor conferințe științifice naționale și internaționale:

1. V. Allegra, I. Duceac, **Sabina Trifan**, A. Catini, F. Caroleo, E. Carino, R. Capuano, K. Pushparaj, C. Di Natale, *Organic Electrochemical Transistor as VOCs Sensors*, ^{XXII}Conferenza Nazionale Sensori e Microsistemi, Bologna, Sede Universitaria del Navile, Italia, 7-9 februarie, 2024.

2. S. Coseri, **S. Trifan**, G. Biliuta, The architectural design and construction of cellulose-based structures for environmental remediation, 19th International Conference on Chemistry and the Environment, „ICCE 2025”, 8-12 iunie, **2025**, Belgrad, Serbia.

Membru în echipe de lucru pentru proiecte de cercetare științifică:

1. Asistent de cercetare în cadrul proiectului „Acoperiri hibride fotosensibilizate pe bază de matrici poliuretanică și nanoparticule de oxid metalic având caracteristici fotocatalitice ajustabile”, **PN-III-P4-PCE-2021-0933**.

2. Asistent de cercetare în cadrul proiectului „Hidrogel triplu etajat alimentat de rețele multidinamice dotate cu abilități de detectare a mișcării”, **PN-IV-P1-PCE2023-0558**.

3. Asistent de cercetare în cadrul proiectului „Aerogeluri hibride nanocelulozice Janus cu flotabilitate ridicată pentru fotocataliză sincron în mineralizarea coloranților și producerea de hidrogen”, **PN-IV-P1-PCE-2023-1020**.

Mobilități realizate pe parcursul stagiului de doctorat:

1. Facultatea de Inginerie, Universitatea Tor Vergata, Roma, Italia, sub îndrumarea Prof. Corrado di Natale, 24.04.2023-24.05.2023.