



ACADEMIA ROMÂNĂ
SCOSAAR

REZUMAT TEZĂ DE ABILITARE

Titlul: CREȘTEREA BIOINSPIRATĂ A CRISTALELOR PRIN INTERMEDIUL ADITIVILOR ȘI MATERIALELOR TEMPLAT POLIMERICE. DE LA CERCĂTAREA FUNDAMENTALĂ LA APLICAȚII

(Bioinspired crystal growth through polymeric additives and templates. From basic research to application)

Domeniul fundamental: CHIMIE

Domeniul de abilitare: CHIMIE.

Autor: Dr. Marcela MIHAI

Teză elaborată în vederea obținerii atestatului de abilitare în scopul conducerii lucrărilor de doctorat în domeniul *CHIMIE*

IAȘI, 2016

CONTENT

Abstract	i
Rezumat	iii
I. Professional and academic achievements	1
II. Scientific achievements	11
1. Introduction	11
2. Calcium carbonate microparticles	13
3. Influence of polymer structure on CaCO ₃ -based composite	17
3.1. Composites based on PAMPSAA	17
3.2. Composites based on P(NVP-MA-Ox)	22
3.3. Composites based on magnetite and chondroitin sulfate	24
4. Influence of polyelectrolyte functional groups	30
4.1. Pectins functional groups	30
4.2. Crosslinked polyions functional groups	33
5. Influence of polymer concentration on CaCO ₃ -based composite	37
5.1. Strong/weak polyanions concentration	37
5.2. Initial PHOS- <i>b</i> -PMAA concentration	42
5.3. Pectin concentration	47
6. Influence of inorganic concentration on CaCO ₃ -based composite	50
6.1. Composites based on strong/weak polyanions	50
6.2. Composites based on P(NVP-MA-Ox)	52
6.3. Composites based on PHOS- <i>b</i> -PMAA	56
7. Influence of solutions pH on CaCO ₃ -based composite	62
7.1. Preparation of CaCO ₃ /PAMPSAA capsules	62
7.2. Preparation of CaCO ₃ /PHOS- <i>b</i> -PMAA microparticles	65
8. Influence of mineralization time on CaCO ₃ -based composite	70
9. Complementary polyelectrolytes in CaCO ₃ -based composite	76
9.1. Composite microparticles of CaCO ₃ /NPEC	76
9.2. Composite based on mixed anionic/cationic polyions	79
10. Applications of CaCO ₃ /polymer composites	92
10.1. Methylene blue sorption	92
10.2. Cu(II) ions sorption on composite beads	94
10.3. Cu(II) and Ni(II) ions sorption on CaCO ₃ /pectin samples	98
11. Conclusions	100
III. Future scientific, professional and academic development plan	101
IV. References	105

Rezumat

Teza de abilitare CREȘTEREA BIO-INSPIRATĂ A CRISTALELOR REGLATĂ PRIN ADITIVI ȘI MATRICI POLIMERE. DE LA CERCETARE FUNDAMENTALĂ LA APLICAȚII (*BIOINSPIRED CRYSTAL GROWTH THROUGH POLYMERIC ADDITIVE AND TEMPLATES. FROM BASIC RESEARCH TO APPLICATION*) prezintă cele mai importante cercetări și contribuții științifice ale autoarei, precum și activități desfășurate de aceasta în Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” (ICMPP) din Iași după obținerea titlului științific de doctor (2009).

Teza începe cu o secțiune dedicată prezentării activității științifice și profesionale, în special după susținerea tezei de doctorat. Din 2011, autoarea a început studii într-un domeniu nou, care nu a fost abordat de cercetătorii din ICMPP. Aceste studii au avut ca obiectiv general obținerea de microsfele compozite, poroase, pe bază de polielectroliți sensibili la pH. Aceste studii au avut la bază faptul că polimerii anionici pot controla nucleerea polimorfilor carbonatului de calciu și le pot organiza creșterea în structuri ordonate complexe prin controlul ierarhic al structurii, formei, mărimii, și orientării lor.

În acest context, teza de abilitare conține în secțiunea II. REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE, nouă capitole care urmăresc influența pe care o au diverși parametri în formarea materialelor compozite pe bază de carbonat de calciu și proprietățile acestora date de natura polimorfilor, și anume:

Sinteza și caracteristicile carbonatului de calciu, obținut în diferite condiții de suprasaturare în compuşii anorganici precursori, este prezentată în **Capitolul 2**.

În continuare, capitolele 3-9 studiază influența diferitor parametri în sinteza materialelor compozite CaCO₃/polimer, și anume:

Capitolul 3 – Influența structurii polimerului. În acest sens, s-au testat diferiți polimeri sintetici [poli(2-acrilamido-2-metilpropansulfonat de sodiu - co - acid acrilic), PAMPSAA, poli(p-hidroxistiren-b-acid metacrilic), PHOS-b-PMMA, un conjugat polimer-medicament pe bază de poli(N-vinilpirolidonă-co-anhidridă maleică) și 2-amino-5-(4-metoxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol], P(NVP-MA-Ox), și naturali (condroitin sulfat A, CSA).

Capitolul 4 – Influența grupelor funcționale ale polimerului. Majoritatea polimerilor utilizați conțin grupe carboxilice în structura macromoleculară, cunoscută ca grupare responsabilă pentru nucleerea și/sau stabilizarea polimorfilor CaCO₃. De asemenea, studiile au demonstrat că polimerii funcționalizați cu amine primare pot prezenta interacțiuni puternice și, prin urmare, reprezintă o clasă eficientă de aditivi pentru cristalizarea CaCO₃.

Capitolele 5 și 6 se referă la modul în care raportul între precursorii organici și anorganici pot influența caracteristicile materialului compozit final. Acest raport a fost reglat fie prin modificarea concentrației polimerului (**Capitolul 5**), fie prin modificarea concentrației precursorilor carbonatului de calciu (**Capitolul 6**).

Capitolul 7 – Influența pH-ului soluțiilor. Acest parametru poate influența semnificativ caracteristicile materialului compozit, prin reglarea naturii speciilor ionice active din sistemul

de reacție, și anume densitatea de sarcini a polielectroliților sensibili la pH sau speciile ionice precum HCO_3^- sau CO_3^{2-} .

Capitolul 8 – Influența timpului de cristalizare. Întrucât polimorfii carbonatului de calciu au constante de solubilitate diferite, creșterea timpului de cristalizare poate conduce la recristalizarea polimorfilor cu solubilitate mai mare (vaterit, aragonite) și stabilizarea acestora la calcit

Capitolul 9 urmărește efectele sistemelor complexe polyanion/polication asupra cristalizării CaCO_3 . Au fost testate două metode simple de introducere a policationului în mediul de cristalizare a CaCO_3 , netestate în literatură, și anume complecși polielectrolitici nestoechiometrici (CPN) sau introducerea *in-situ* a amestecului de polielectroliți.

Secțiunea II. REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE se încheie cu **Capitolul 10** care cuprinde rezultate originale privind aplicațiile materialelor compozite carbonat de calciu/polimer ca sorbenți pentru diferite materiale – coloranți cationici (albastru de metilen) sau ioni metalici (cupru, nichel).

În concluzie, studiile prezentate în această teză de abilitate sunt axate pe abordarea *in vitro* a mineralizării folosind diferite materiale polimerice, cum ar fi: polimeri solubili, dispersii coloidale pe bază de poliioni complementari și unele matrici insolubile ionice.

Având în vedere stadiul actual al cunoștințelor, perspectivele pentru a găsi explicații simple, clare pentru diferite efecte ale mecanismelor biomineralizării reprezintă în continuare provocări pentru investigații suplimentare. Mai mult decât atât, mineralizarea bio-inspirată poate transfera principiile biomineralizării la sinteza materialelor organic/anorganice, oferind un câmp mare de studiu pentru a dezvolta materiale avansate.

Secțiunea III. PLANUL DE DEZVOLTARE ȘTIINȚIFIC, PROFESIONAL ȘI ACADEMIC prezintă pe baza sintezei realizărilor științifice, un set de principii care stau la baza activității viitoare, direcțiile de dezvoltare profesională, precum și elementele concrete care vor contribui la efectuarea lor în viitor. Sunt, de asemenea, evidențiate planuri de viitor legate de colaborarea internațională și programele cu finanțare națională și internațională.

Secțiunea IV. REFERINȚE include lista referințelor bibliografice asociate utilizate în cadrul tezei de abilitare.