

ACADEMIA ROMÂNĂ  
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ „PETRU PONI” IAȘI

**CELULOZA ȘI DERIVAȚII SĂI FUNCȚIONALIZAȚI,  
UTILIZAȚI ÎN APLICAȚII TEHNICE  
NECONVENȚIONALE**

Rezumatul tezei de doctorat

**Conducător de doctorat,  
Dr. Sergiu COȘERI**

**Doctorand,  
Chim. Mădălina-Elena CULICĂ**

**IAȘI, 2022**

**Academia Română**  
**Școala de Studii Avansate a Academiei Române**  
**Departamentul Filiala Iași**  
**Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași**

Nr. 959/11.03.2022

Doamnei/Domnului.....

Vă aducem la cunoștință faptul că pe data de **1 aprilie 2022**, ora **10:00**, în biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată **„Celuloza și derivații săi funcționalizați, utilizați în aplicații tehnice neconvenționale”**, autor **Mădălina Elena Culică**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

*Președinte:*

**Dr. Valeria Harabagiu**, Cercetător științific gradul I, Director al Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

*Conducător de doctorat:*

**Dr. Sergiu Coșeri**, Cercetător științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

*Referenți:*

- 1. Conf. Dr. Costel Moldoveanu**, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași
- 2. Prof. Dr. Anton Fikai**, Universitatea Politehnică din București
- 3. Dr. Liviu Săcărescu**, Cercetător științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

Susținerea publică a tezei va avea loc în conformitate cu reglementările în vigoare la data susținerii.

Textul integral al tezei de doctorat în format tipărit poate fi consultat la Biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” 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 în scris aprecierile și observațiile dumneavoastră.

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

DIRECTOR,  
Dr. Valeria Harabagiu



# Mulțumiri

Mă simt onorată să adresez cuvinte de mulțumire sinceră și sentimente de considerație tuturor oamenilor deosebiți care mi-au îndrumat pașii spre succes și cărora le sunt profund recunoscătoare.

Cuvinte de mulțumire și întreaga mea recunoștință se îndreaptă în primul rând către conducătorul științific, **domnul dr. Sergiu Coșeri**, care prin înalt grad profesional și dăruire m-a ghidat în domeniul științei și m-a supravegheat în mod eficient și productiv pentru a realiza o cercetare academică. Vă mulțumesc domnule dr. pentru încrederea acordată, sprijinul și îndrumarea științifică, dar și pentru susținerea morală oferită necondiționat.

Le sunt recunoscătoare distincțiilor referenți, **dr. Costel Moldoveanu, dr. Anton Fikai, dr. Liviu Săcărescu**, pentru onoarea acordată de a evalua această teză, precum și pentru sugestiile formulate.

Deosebită grațitudine datorez membrilor comisiei de îndrumare, **dr. Diana Ciolacu, dr. Raluca Darie-Niță, dr. Carmen-Mihaela Popescu** pentru timpul prețios și îndrumarea permanentă acordată în timpul stagiului doctoral.

Aleasă considerație și mulțumire **doamnei dr. Mihaela Iuliana Avădănei** pentru ajutorul oferit cu generozitate în realizarea studiilor ATR-FT-IR.

Calde mulțumiri **doamnei dr. Dana Bejan** pentru sprijinul oferit în studiul proprietăților termice. Vă mulțumesc pe această cale pentru că de fiecare dată ați răspuns cu entuziasm la orice provocare.

Mulțumiri deosebite **doamnei dr. Florica-Mirela Doroftei** pentru colaborarea deschisă și pentru ajutorul oferit în caracterizarea morfologică a probelor.

Alese mulțumiri se îndreaptă către **domnul dr. Mihai-Gabriel Asăndulesa** pentru sprijinul permanent acordat în măsurătorile de conductivitate. Vă mulțumesc pentru colaborarea deschisă și sinceră, pentru sfaturile și ideile oferite cu mărinimie, dar și pentru efortul depus în tot acest timp.

Aprecierea mea se îndreaptă de asemenea către **domnul dr. Răzvan Rotaru** pentru contribuția însemnată în studiul proprietăților electrice.

Alese mulțumiri **domnului dr. Corneliu Cojocar** pentru ajutorul oferit în realizarea studiilor de modelare moleculară.

Calde mulțumiri și întreaga mea recunoștință **colegilor din cadrul laboratorului de „Poliadiție și Fotochimie”**, care mi-au fost de un indispensabil ajutor de-a lungul timpului. Mulțumiri cordiale **doamnei dr. Andreea-Laura Scutaru** pentru sprijinul profesional și moral oferit pe tot parcursul stagiului de doctorat.

În mod deosebit le mulțumesc colegelor de laborator **dr. Gabriela Biliuță, dr. Raluca Ioana Baron și dr. Ioana Alexandra Duceac** care m-au sprijinit și încurajat permanent și alături de care am beneficiat de un cadru ambiental foarte plăcut.

Alese mulțumiri **tuturor colegilor din cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”** din Iași cu care am avut onoarea de a colabora.

Mulțumiri **Academiei Române** pentru suportul financiar acordat pe parcursul stagiului doctoral.

O prețuire nespūsă o am pentru **părinții mei**, care întotdeauna cu dragoste și blândețe mi-au oferit sprijin moral și înțelegere în toți acești ani. Vă mulțumesc pentru educația oferită și pentru că întotdeauna ați crezut în mine. Un simplu și profund „mulțumesc” **fratelui meu**, pentru afecțiunea nemărginită.

Cu dragoste doresc să îi mulțumesc **viitorului meu soț, Andrei**, partenerul meu de dans pe-al vieții drum, pentru dragostea, sprijinul și răbdarea oferite neîncetat.

Vă mulțumesc!  
Mădălina Elena Culică

# CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b>	<b>1</b>
<b>PARTEA I - Stadiul actual al cercetărilor</b>	<b>5</b>
<b>1. CELULOZA: GENERALITĂȚI ȘI STRUCTURĂ</b>	<b>6</b>
1.1 Structura primară	8
1.2 Structura secundară	11
1.3 Structura terțiară	14
1.4 Structura cristalină a celulozei	15
1.5 Polimorfismul celulozei	18
<b>2.DERIVAȚII CELULOZEI, ESTERI ȘI PRODUSI DE OXIDARE</b>	<b>21</b>
2.1 Derivați de celuloză: esteri	21
2.2 Producții de oxidare ai celulozei	25
2.2.1 Oxidarea celulozei în prezența radicalilor nitroxilici stabili	28
2.2.2 Oxidarea celulozei în prezența radicalilor nitroxilici instabili	33
2.2.3 Oxidarea celulozei în prezența periodaților	37
<b>3. PRINCIPALELE UTILIZĂRI ÎN PRACTICĂ A CELULOZEI ȘI DERIVAȚILOR SĂI</b>	<b>41</b>
3.1 Utilizarea celulozei în industria producătoare de ambalaje	43
3.2 Utilizarea celulozei în aplicații biomedicale	44
3.3 Celuloza ca suport eficient pentru adsorbția compușilor biologic activi	47
3.4 Utilizarea celulozei în tratarea apelor uzate	50
3.5 Utilizarea celulozei în electronică și tipărire	51
3.6 Utilizarea celulozei ca sursă pentru obținerea biocombustibililor	55
<b>CONCLUZII</b>	<b>57</b>
<b>PARTEA a II-a - Contribuții proprii - Aplicații tehnice neconvenționale ale celulozei și derivaților săi</b>	<b>60</b>
<b>4. PREPARAREA CELULOZEI DIN RESTURI VEGETALE</b>	<b>61</b>
4.1 Mecanismul reacției de oxidare a celulozei	63
4.2 Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	64
4.3 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	65
4.4 Concluzii	66
<b>5. MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE CELULOZĂ ȘI NANOTUBURI DE CARBON</b>	<b>67</b>
5.1 Materiale compozite pe bază de fibre celulozice și nanotuburi de carbon pentru ecranarea radiațiilor electromagnetice	67
5.1.1 Protocol preparativ de fabricare a materialelor hibride	71
5.1.1.1 Oxidarea fibrelor de vâscoză	71
5.1.1.2 Încorporarea nanotuburilor de carbon în fibrele de vâscoză	72
5.1.2 Caracterizarea structurală	73
5.1.2.1 Analiza XPS a fibrelor de vâscoză	73
5.1.2.2 Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier	75
5.1.2.3 Spectroscopia Raman	77
5.1.3 Analiza termogravimetrică	78

5.1.4	Caracterizarea morfologică	80
5.1.5	Proprietăți dielectrice și de ecranare	82
5.2	Materiale pe bază de celuloză și nanotuburi de carbon cu proprietăți semiconductoare	86
5.2.1	Sinteză	87
5.2.1.1	Funcționalizarea nanotuburilor de carbon	87
5.2.1.2	Oxidarea fibrelor de vâscoză	89
5.2.1.3	Atașarea nanotuburilor de carbon pe fibrele de vâscoză	89
5.2.2	Caracterizarea structurală	92
5.2.2.1	Analiza FT-IR a probelor investigate	92
5.2.2.2	Analiza Raman a probelor investigate	93
5.2.2.3	Difracția de raze X a probelor investigate	94
5.2.3	Analiza termică	96
5.2.4	Caracterizarea morfologică	99
5.2.5	Proprietăți electrice și microelectronice	102
5.3	Concluzii	105
6.	MATERIALE PE BAZĂ DE DERIVAȚI CELULOZICI ȘI NANOPARTICULE DE CeO <sub>2</sub> PENTRU APLICAȚII ÎN FOTOCATALIZĂ ȘI FILTRAREA RADIAȚIILOR ULTRAVIOLETE	107
6.1	Sinteza și caracterizarea nanoparticulelor de CeO <sub>2</sub>	109
6.1.1	Sinteza nanoparticulelor de oxid de ceriu	109
6.1.2	Caracterizarea structurală a nanoparticulelor de CeO <sub>2</sub> sintetizate	109
6.1.2.1	Analiza FT-IR a nanoparticulelor de CeO <sub>2</sub> sintetizate	109
6.1.2.2	Spectroscopia de raze X a nanoparticulelor de CeO <sub>2</sub> sintetizate	110
6.1.3	Caracterizarea morfologică	111
6.2	Funcționalizarea și caracterizarea nanoparticulelor de CeO <sub>2</sub>	112
6.2.1	Funcționalizarea nanoparticulelor de CeO <sub>2</sub> cu APDMS	112
6.2.2	Caracterizarea structurală a nanoparticulelor de oxid de ceriu funcționalizate	114
6.2.3	Determinarea gradului de funcționalizare a nanoparticulelor de CeO <sub>2</sub>	116
6.2.4	Proprietățile optice ale nanoparticulelor de CeO <sub>2</sub>	117
6.2.4.1	Spectroscopia în domeniul ultraviolet-vizibil	117
6.2.4.2	Spectroscopia de fluorescență	119
6.3	Prepararea filmelor nanocompozite prin imobilizarea nanoparticulelor de CeO <sub>2</sub> în acetat de celuloză	121
6.3.1	Prepararea filmelor nanocompozite	121
6.3.2	Caracterizarea structurală a filmelor nanocompozite	122
6.3.2.1	Analiza FT-IR a filmelor cu nanoparticule de CeO <sub>2</sub> comerciale funcționalizate	122
6.3.2.2	Analiza FT-IR a filmelor cu nanoparticule de CeO <sub>2</sub> sintetizate și funcționalizate	123
6.3.2.3	Analiza prin spectroscopie Raman a filmelor cu nanoparticule de CeO <sub>2</sub> comerciale funcționalizate	124
6.3.3	Caracterizarea morfologică a filmelor	126
6.3.3.1	Microscopia electronică de baleiaj și spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (SEM și EDX) pentru filmele nanocompozite	126
6.3.3.2	Microscopia electronică de transmisie (TEM) pentru filmele nanocompozite	129
6.3.4	Proprietățile mecanice ale filmelor nanocompozite	130

6.3.5	Proprietățile termice ale filmelor nanocompozite	132
6.4	Activitatea fotocatalitică a filmelor pe bază de acetat de celuloză și nanoparticule de CeO <sub>2</sub> comerciale	133
6.5	Activitatea fotocatalitică a filmelor de acetat de celuloză și nanoparticule de CeO <sub>2</sub> sintetizate	139
6.6	Regenerarea, oxidarea și caracterizarea filmelor compozite	146
6.6.1	Prepararea filmelor	146
6.6.2	Caracterizarea structurală prin spectroscopie FT-IR	146
6.6.3	Caracterizarea morfologică	147
6.6.4	Procesul fotocatalitic sub iradiere ultravioletă	149
6.6.5	Teste de reutilizare	155
6.6.6	Procesul fotocatalitic sub iradiere cu lumină vizibilă	156
6.7	Concluzii	159
<b>7.</b>	<b>MATERIALE PE BAZĂ DE CELULOZĂ PENTRU PREPARAREA MEMBRANELOR ELECTROLITICE POLIMERICE ÎN PILELE DE COMBUSTIE</b>	<b>160</b>
7.1	Sursa conductivității dinamice de protoni în celuloza oxidată dopată cu diferite molecule heterociclice	163
7.1.1	Sinteză	163
7.1.1.1	Prepararea matricei celulozice bogate în grupări funcționale carboxilice	164
7.1.1.2	Prepararea compozitelor pe bază de 6-carboxiceluloză și compuși heterociclici	167
7.1.2	Caracterizarea structurală	168
7.1.2.1	Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară	168
7.1.2.2	Analiza FT-IR a materialelor compozite	169
7.1.2.3	Studiu prin ATR-FT-IR privind comportarea în funcție de temperatură a probelor investigate	181
7.1.3	Proprietăți termice	186
7.1.4	Spectroscopia dielectrică	189
7.1.4.1	Dependența conductivității electrice de frecvență	189
7.1.4.2	Dependența conductivității electrice de temperatură	194
7.1.4.3	Energia de activare	196
7.2	Prepararea suprafețelor celulozice îmbogățite cu grupări carboxilice	199
7.2.1	Caracterizarea structurală prin analiza FT-IR	203
7.2.2	Investigarea stabilității suspensiei de celuloză funcționalizată	204
7.3	Modelarea chimică a suprafețelor celulozice pentru prepararea de membrane conductoare de protoni	204
7.3.1	Prepararea și caracterizarea structurală a membranelor	205
7.3.1.1	Prepararea membranelor conductoare de protoni	205
7.3.1.2	Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier	207
7.3.2	Caracterizarea proprietăților de suprafață	208
7.3.3	Studiul capacității de umflare a membranelor	211
7.3.4	Proprietățile termice	215
7.3.5	Caracterizarea morfologică	217
7.3.6	Spectroscopia dielectrică	218
7.3.6.1	Evaluarea comportamentului dielectric al membranelor uscate pe bază de celuloză	218
7.3.6.2	Evaluarea conductivității continue	226

7.3.6.3	Comportamentul conductivității la temperatură	228
7.3.6.4	Energia de activare	233
7.4	Concluzii	236
<b>8.</b>	<b>MATERIALE, SINTEZĂ ȘI METODE DE INVESTIGARE</b>	<b>237</b>
8.1	Materiale și reactivi	237
8.2	Prepararea celulozei din resturi vegetale	238
8.2.1	Prepararea celulozei din tulpini de cânepă	238
8.2.2	Oxidarea celulozei mediată de 2,2,6,6-tetrametilpiperidină-1-oxil (TEMPO)	242
8.3	Prepararea de materiale compozite pe bază de fibre celulozice și CNT	243
8.3.1	Prepararea de materiale pentru ecranarea radiațiilor electromagnetice	243
8.3.1.1	Oxidarea fibrelor de vâscoză	243
8.3.1.2	Încorporarea CNT în vâscoză/vâscoză oxidată	244
8.3.2	Prepararea de materiale cu proprietăți semiconductoare	249
8.3.2.1	Sinteza nanotuburilor de carbon funcționalizate	249
8.3.2.2	Sinteza fibrelor de vâscoză cu grupări dialdehidice (VCHO)	250
8.3.2.3	Atașarea MWCNT pe fibrele de vâscoză	251
8.4	Prepararea de materiale pe bază de derivați de celuloză și nanoparticule de CeO <sub>2</sub>	254
8.4.1	Sinteza nanoparticulelor	254
8.4.2	Funcționalizarea nanoparticulelor	254
8.4.3	Prepararea filmelor	255
8.4.4	Prepararea filmelor de celuloză regenerată	257
8.4.5	Oxidarea filmelor de celuloză regenerată	257
8.5	Prepararea membranelor electrolitice polimere utilizate în pilele de combustie	260
8.5.1	Sursa conductivității dinamice de protoni în celuloza oxidată dopată cu diferite molecule heterociclice	260
8.5.1.1	Sinteza 6-carboxicelulozei solubile în apă	260
8.5.1.2	Prepararea compozitelor pe bază de 6-carboxiceluloză și compuși heterociclici	261
8.5.2	Prepararea suprafețelor celulozice îmbogățite cu grupări carboxil	267
8.5.3	Modelarea chimică a suprafețelor celulozice pentru prepararea de membrane conductoare de protoni	267
8.5.3.1	Prepararea membranelor hibride de acetat de celuloză - HBT	267
8.5.3.2	Prepararea membranelor hibride de celuloză - HBT	268
8.5.3.3	Prepararea membranelor hibride de celuloză oxidată - HBT	268
8.6	Tehnici și metode de caracterizare utilizate pentru investigarea compușilor și materialelor preparate	268
<b>9.</b>	<b>CONCLUZII GENERALE</b>	<b>276</b>
	<b>ANEXA 1 - ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ</b>	<b>280</b>
	<b>ANEXA 2 – BIBLIOGRAFIE</b>	<b>285</b>
	<b>ANEXA 3 - ARTICOLE ȘTIINȚIFICE</b>	<b>328</b>

## INTRODUCERE

Dezvoltările în plină expansiune din domeniul polimerilor implică în mod evident celuloza și derivații de celuloză, aceștia fiind utilizați într-o gamă variată de materiale și aplicații în diferite domenii, cum ar fi în domeniul medical și biomedical, industria cosmetică și farmaceutică, în dispozitive electronice, în domeniul tehnicilor de separare etc. Celuloza ocupă un rol central în evoluția materialelor și biomaterialelor noi. Locul fruntaș pe care aceasta îl ocupă în rândul polimerilor naturali este susținut de proprietățile unice pe care le deține, precum: biocompatibilitate, biodegradabilitate și caracter regenerabil. Pe lângă aceste proprietăți, celuloza este înzestrată și cu proprietăți mecanice excelente, densitate mică și costuri de producție reduse. În plus, aceasta este stabilă în prezența acizilor și a enzimelor proteolitice, la temperaturi extreme.

O cale deosebit de promițătoare utilizată pentru obținerea materialelor celulozice cu proprietăți speciale, unice și implicit cu anumite aplicații țintă este reprezentată de **reacția de oxidare**. Modificările ample care apar în timpul procesului de oxidare dau naștere la produși ale căror proprietăți fizico-chimice depind în mare măsură de: natura reactivului oxidant utilizat, aciditatea sau bazicitatea mediului oxidant etc. Grupările hidroxilice primare sau secundare din structura celulozei pot fi modificate (utilizând diferite sisteme de oxidare) astfel: introducerea grupărilor de tip carbonilic, mai precis aldehydă la atomul de carbon din poziția C6 și cetonă la atomii de carbon din pozițiile C2 și C3, sau grupări carboxilice la atomul de carbon din poziția C6. Astfel, modificarea chimică a celulozei prin reacția de oxidare duce la produși cu valoare adăugată, aceasta fiind larg răspândită pentru îmbunătățirea proprietăților materialelor celulozice.

Prin prisma celor menționate mai sus, teza de doctorat intitulată „**Celuloza și derivații săi funcționalizați, utilizați în aplicații tehnice neconvenționale**” a fost dezvoltată pe trei direcții de cercetare, după cum urmează:

- (i) obținerea unor materiale cu proprietăți semiconductoare pornind de la fibre de vâscoză și nanotuburi de carbon;
- (ii) optimizarea și dezvoltarea unor matrice de tip film pe bază de derivați celulozici și nanoparticule de oxid de ceriu cu aplicabilitate în fotocataliză;
- (iii) dezvoltarea de materiale pe bază de celuloză și diferiți compuși heterociclici pentru prepararea membranelor electrolitice polimerice în pilele de combustie.

Teza de doctorat este organizată în două părți care se desfășoară pe parcursul a două capitole:

**Partea I** este reprezentată de un studiu teoretic cu privire la stadiul actual al cercetărilor asupra structurii celulozei, derivaților săi, precum și a principalelor aplicații tehnice ale acestora, și cuprinde următoarele capitole:

- **Capitolul 1** are un caracter introductiv, fiind dedicat descrierii structurii primare, secundare și terțiare a celulozei. De asemenea, sunt prezentate și structura cristalină și polimorfismul celulozei, acestea din urmă având o semnificație crucială pentru înțelegerea proprietăților și implicit pentru obținerea de materiale cu o anumită aplicație țintă.
- **Capitolul 2** clasifică și descrie cei mai importanți derivați esterici ai celulozei, cu accent pe acetatul de celuloză care este cel mai reprezentativ compus. De asemenea, sunt prezentați și produșii de oxidare obținuți prin diferite metode de oxidare.
- **Capitolul 3** prezintă succint o parte dintre aplicațiile celulozei în diferite domenii.



**Partea a II-a** este structurată în 6 capitole și cuprinde contribuțiile originale cu privire la obținerea unor materiale pe bază de celuloză sau derivați celulozici pentru aplicații tehnice neconvenționale.

- **Capitolul 4** descrie detaliat modalitatea de preparare a celulozei din materii prime vegetale, mai precis din tulpini de cânepă. Astfel, utilizând o serie de tratamente chimice în cascadă a fost posibilă prepararea celulozei și ulterior oxidarea selectivă a acesteia prin introducerea grupărilor carboxilice.

- **Capitolul 5** cuprinde două studii. *Primul studiu* a avut ca obiectiv obținerea și caracterizarea unor materiale compozite pe bază de fibre de celuloză (utilizate ca matrice polimerică) și nanotuburi de carbon (ca fază dispersată). Materialele compozite au fost preparate în două etape distincte: în prima etapă s-a realizat modificarea chimică a fibrelor de vâscoză prin reacția de oxidare utilizând bine cunoscutul sistem de oxidare cu TEMPO/NaClO/NaBr, iar în a doua etapă s-a realizat încorporarea nanotuburilor de carbon în fibrele de vâscoză. Materialele obținute au fost caracterizate prin diferite tehnici în vederea stabilirii potențialului lor aplicativ ca **materiale pentru ecranarea radiațiilor electromagnetice**. *Al doilea studiu* a avut ca obiectiv obținerea și caracterizarea unor materiale compozite obținute din celuloză și nanotuburi de carbon cu **proprietăți semiconductoare**. Aceste materiale au fost preparate prin mai multe etape distincte: inițial, în structura nanotuburilor de carbon cu pereți multipli au fost introduse grupări aminice printr-o etapă intermediară de funcționalizare cu grupări carboxilice, iar fibrele de vâscoză au fost oxidate cu periodat de sodiu cu scopul introducerii grupărilor dialdehidice în structura celulozei. Ulterior, materialele compozite au fost obținute prin utilizarea vâscozei/vâscozei oxidate ca matrice polimerică pentru încorporarea nanotuburilor de carbon cu pereți multipli, simple și funcționalizate. Măsurătorile electrice și microelectronice efectuate pentru proba de vâscoză oxidată care încorporează nanotuburi de carbon cu grupări aminice au demonstrat faptul că materialul prezintă **proprietăți semiconductoare**.

- **Capitolul 6** este orientat spre un studiu comparativ al unor materiale polimerice preparate sub formă de filme, pornind de la un ester celulozic, acetatul de celuloză, și încorporarea a 2 tipuri de nanoparticule de oxid de ceriu (**comerciale și sintetizate în laborator**). Studiile efectuate au demonstrat lipsa activității fotocatalitice a filmelor care încorporează **nanoparticule de oxid de ceriu comerciale**, aspect care le face potrivite ca **materiale absorbante UV**, în particular în procesele de acoperire a suprafețelor pentru a fi protejate împotriva radiațiilor ultraviolete. În schimb, pentru filmele care încorporează **nanoparticule de oxid de ceriu sintetizate în laborator** s-a demonstrat aplicabilitatea lor ca **materiale pentru fotocataliză**.

- **Capitolul 7** cuprinde două studii. *Un prim studiu* descrie condițiile de obținere a unor materiale pe bază de celuloză oxidată (6-carboxiceluloza) și diferiți compuși heterociclici (imidazol (IM), 7-azaindol (7-AI) și 1-hidroxibenzotriazol (HBT)). Reacția de oxidare selectivă a grupărilor hidroxilice primare din celuloză cu scopul introducerii grupărilor carboxilice (obținând 6-carboxiceluloza), s-a realizat cu ajutorul reacției de oxidare mediate de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil (TEMPO). S-au efectuat studii privind interacțiunile specifice dintre componenți și s-a demonstrat posibilitatea de aplicabilitate a acestora în **pilele de combustie**. *Al doilea studiu* descrie dezvoltarea a trei tipuri de membrane polimerice (acetat de celuloză, celuloză regenerată și celuloză oxidată) pentru încorporarea compusului HBT, în diferite rapoarte. Acest studiu a adus o contribuție semnificativă în domeniul pililor de combustie și a ajutat la o mai bună înțelegere a comportamentului conductivității protonilor în diferite matrice pe bază de celuloză (acetat de celuloză, celuloză și celuloză oxidată). Din studiile de conductivitate efectuate, valorile cele mai mari ale conductivității au fost obținute pentru membranele de celuloză oxidată, indicând faptul că anionii carboxilat pot fi implicați la

proiectarea membranelor pe bază de celuloză ca membrane electrolitice polimerice în **pile de combustie**.

- **Capitolul 8** prezintă substanțele și reactivii utilizați la obținerea materialelor prezentate în această teză de doctorat, precum și procedeele de preparare și metodele de caracterizare ale acestora.

- **Capitolul 9** prezintă o serie de concluzii generale cu privire la cele mai importante rezultate experimentale obținute.

Teza se încheie cu 3 anexe:

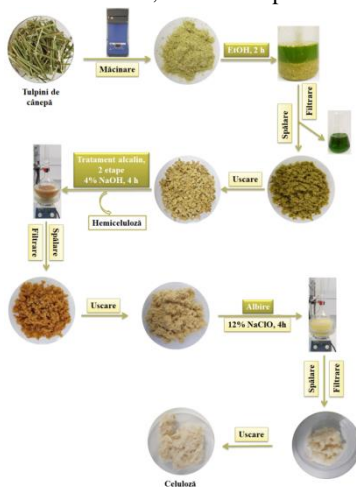
1. Activitatea științifică;
2. Bibliografia consultată în elaborarea studiului științific;
3. Articolele științifice.

Teza de doctorat intitulată „**Celuloza și derivații săi funcționalizați, utilizați în aplicații tehnice neconvenționale**” se extinde pe 328 pagini împărțite în nouă capitole care includ 167 figuri, 25 tabele, 20 ecuații și 422 note bibliografice. Rezultatele originale prezentate în teza de doctorat au fost diseminate astfel: **7** articole științifice publicate în reviste cotate ISI, **1** articol științific în curs de publicare, **16** lucrări prezentate la manifestări științifice naționale și internaționale.

## 4. PREPARAREA CELULOZEI DIN RESTURI VEGETALE

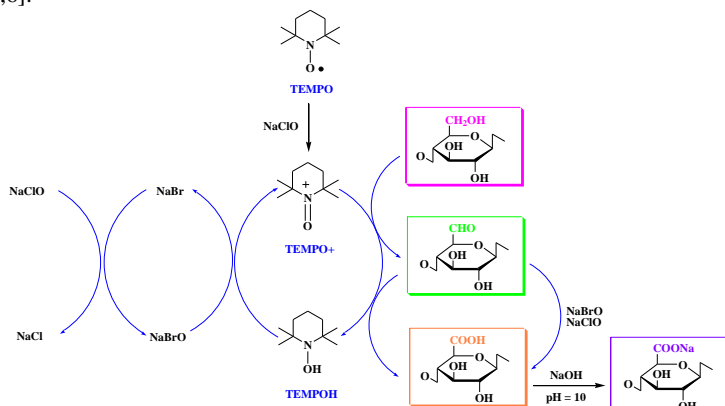
Necesitatea găsirii unor noi surse pentru extracția celulozei în condițiile în care această resursă a devenit tot mai căutată pentru aplicații tehnice și industriale a determinat cercetătorii să apeleze la înlocuitori ai lemnului, în special la valorificarea reziduurilor din produsele agricole. Cânepa este o plantă cultivată anual la nivel industrial, fibra fiind produsul principal obținut, în timp ce tulpinile nevalorificate, reprezintă deșeuri [1]. Cânepa industrială este cultivată pe suprafețe mari cu scopul de a fi utilizată într-o gamă largă de aplicații, inclusiv pentru producerea de hârtie, medicamente, biocompozite alimentare, materiale de construcții, dar și în industria textilă [2–4]. Pe baza acestor considerente, în cadrul acestui capitol s-a urmărit **prepararea celulozei din resturi vegetale, în special din tulpini de câneapă**. Pentru atingerea acestui obiectiv, prima etapă a implicat îndepărtarea substanțelor mic moleculare și a coloranților, etapă urmată de îndepărtarea ligninei și a hemicelulozei prin diferite tratamente chimice (**Figura 1**).

În ultima etapă, celuloza astfel preparată a fost oxidată în prezența radicalului TEMPO. **Mecanismul reacției de oxidare mediată de TEMPO** este ilustrat în **Figura 2**. NaClO, utilizat ca oxidant primar, oxidează radicalul TEMPO la structura de tip *N*-oxoamoniu sau TEMPO<sup>+</sup>, care ulterior oxidează grupările hidroxilice primare din celuloză în grupări carboxilice, cu formarea intermediară a grupărilor aldehydice (C6). *N*-hidroxi-TEMPO, sau forma sa redusă, este oxidată de către hipobromitul de sodiu (NaBrO) format în mediul de reacție în prezența bromurii de sodiu (NaBr) și a hipocloritului de sodiu (NaClO). Astfel, TEMPO și NaBr se comportă ca și



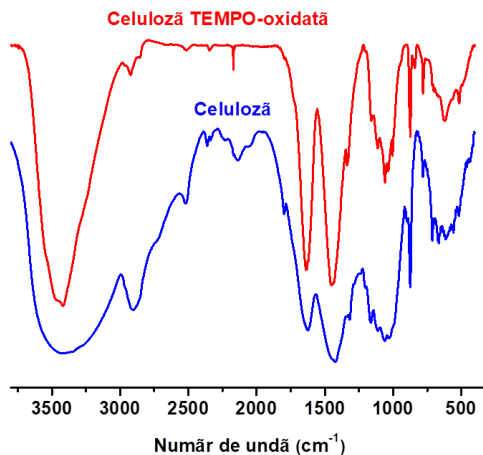
**Figura 1.** Sinteza celulozei din materii prime vegetale

catalizatori și numai NaClO, care este ieftin, se consumă în timpul procesului de oxidare. Deoarece prin intermediul reacției de oxidare se formează grupări carboxilice, menținerea mediului de reacție la pH = 10 se realizează cu o cantitate mică de soluție de NaOH 0,5 M. O parte dintre grupările aldehydice sunt oxidate direct la grupări carboxilice cu NaClO și/sau NaBrO [5,6].



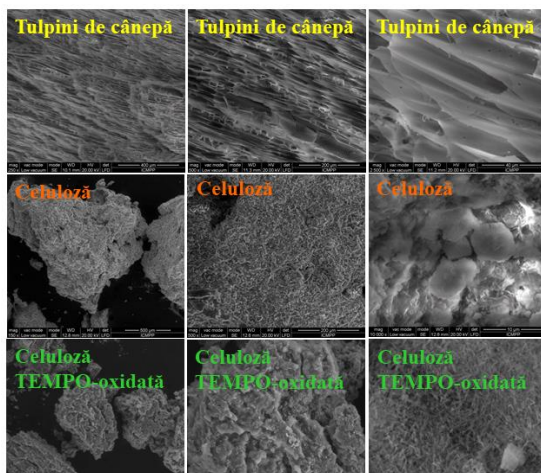
**Figura 2.** Oxidarea regioselectivă a grupelor alcoolice primare din celuloză la grupări carboxilice, prin intermediul sistemului de oxidare TEMPO/NaBr/NaClO, la pH 10 [7]

Confirmarea succesului reacției de oxidare se poate realiza simplu prin înregistrarea spectrelor FT-IR atât pentru proba de celuloză, cât și pentru proba de celuloză oxidată (**Figura 3**).



**Figura 3.** Spectrele FT-IR ale celulozei și celulozei oxidate prin intermediul sistemului de oxidare TEMPO/NaBr/NaClO

**Imaginile SEM** ale probelor investigate (**Figura 4**) indică faptul că în urma diferitelor tratamente chimice (EtOH, NaOH, procese de albire), microfibrele de celuloză au fost separate în fibre individuale de dimensiuni mici. Diametrul microfibrilor este de aproximativ 6 - 7 μm, determinarea exactă a lungimii lor fiind dificilă [8].



*Figura 4. Imaginile SEM ale tulpinilor de cânepă, ale celulozei și ale celulozei oxidate prin intermediul sistemului de oxidare TEMPO/NaClO/NaBr*

---

## 5. MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE CELULOZĂ ȘI NANOTUBURI DE CARBON

---

### 5.1 Materiale compozite pe bază de fibre celulozice și nanotuburi de carbon pentru ecranarea radiațiilor electromagnetice

În ultimii ani, multe studii s-au concentrat pe obținerea de materiale compozite plecând de la polizaharide impregnate cu nanotuburi de carbon (CNT) [9,10]. Dintre polizaharide, celuloza joacă un rol privilegiat datorită disponibilității mari, regenerabilității și a proprietăților mecanice bune. Fibrele de vâscoză obținute din celuloză regenerată reprezintă o resursă valoroasă deoarece sunt ușor de procurat, netoxice, biodegradabile, biocompatibile, fiind un candidat excepțional pentru o gamă largă de aplicații [11,12].

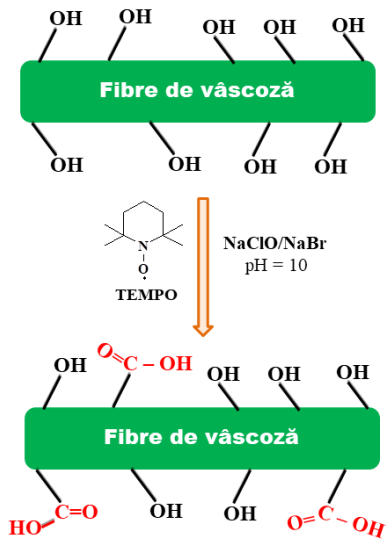
Nanotuburile de carbon (CNT), descoperite în 1991 [13], sunt alotropi ai carbonului, prezentând o nanostructură tubulară alungită [14]. Atenția cercetătorilor a fost îndreptată spre aceste nanoparticule datorită proprietăților termice, electrice și mecanice deosebite, a structurii unice și a distribuției înguste a dimensiunilor, de ordinul nanometrilor, a suprafeței extrem de accesibile, a rezistivității reduse și a stabilității ridicate [15,16].

Luând în considerare toate aceste aspecte, studiul de față a implicat **obținerea unor noi materiale compozite flexibile, derivate din resurse naturale, prin încorporarea nanotuburilor de carbon cu pereți multipli (CNT) într-o matrice polimerică de fibre de vâscoză (V) sau vâscoză oxidată la atomul de carbon din poziția C6 (VO) și utilizarea lor ca materiale de protecție împotriva radiațiilor electromagnetice, în special ca materiale absorbante de câmpuri electrice pentru frecvențe industriale (50-55 Hz)**. Realizarea acestui obiectiv a presupus parcurgerea câtorva etape preliminare:

1. oxidarea fibrelor de vâscoză în prezența radicalului TEMPO;

2. **obținerea materialelor de protecție împotriva radiațiilor electromagnetice** prin încorporarea nanotuburilor de carbon în fibrele de vâscoză/vâscoză oxidată.

**Fibrele de vâscoză oxidată** au fost obținute utilizând un protocol de oxidare care implică prezența radicalului TEMPO (radical nitroxilic stabil cu rol de mediator), a bromurii de sodiu și a hipocloritului de sodiu. Reacția de oxidare decurge selectiv prin conversia grupărilor hidroxilice primare din structura celulozei (fibre de vâscoză, **V**) la grupări carboxilice (fibre de vâscoză oxidată, **VO**). Procesul de oxidare a grupărilor hidroxilice primare din celuloză la grupări carboxilice este ilustrat în **Figura 5**.



**Figura 5.** Reprezentarea schematică a procesului de oxidare a celulozei prin intermediul sistemului TEMPO/NaClO/NaBr

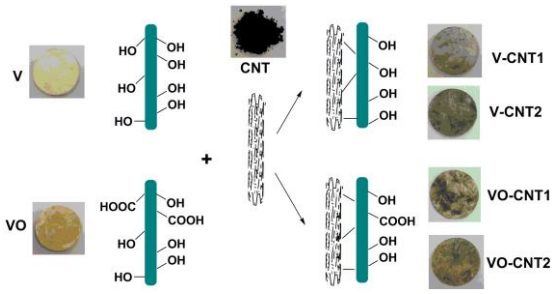
Aprecierea succesului reacției de oxidare pe suprafața fibrelor de vâscoză s-a realizat prin spectroscopie foto-electronică de raze X (XPS) care a permis evidențierea prezenței grupărilor carboxilice introduse.

Raportul O/C crește de la 0,66 în proba inițială la 0,74 în proba oxidată, datorită introducerii suplimentare a unui atom de oxigen (provenit din grupările carboxilice). Spectrul XPS de înaltă rezoluție al picului specific C 1s oferă informații cu privire la tipul și cantitatea de legături carbon-oxigen prezente în probă (**Figura 7**). Din datele experimentale se poate observa faptul că picul poate fi descompus în 4 componente:

- **C1** - carbon neoxidat (C-C);
- **C2** - carbon legat printr-o legătură simplă de un singur atom de oxigen (C-O);

Procesul de **încorporare a nanotuburilor de carbon în fibrele de vâscoză/vâscoză oxidată** este ilustrat în **Figura 6**. Pentru a evidenția rolul pe care îl are tratamentul termic asupra gradului de impregnare a nanotuburilor de carbon pe suprafața fibrelor celulozice, compozitele preparate au fost supuse uscării în mod diferit, astfel: **V-CNT1** și **VO-CNT1** au fost uscate în aer la temperatura camerei, timp de 24 de ore, în timp ce probele **V-CNT2** și **VO-CNT2** au fost uscate sub vid la 120 °C, timp de 20 de minute. Datorită încorporării CNT pe suprafața fibrelor de vâscoză, culoarea originală a fibrelor se modifică devenind mai închisă. Aspectul neomogen al probelor preparate este pus pe seama:

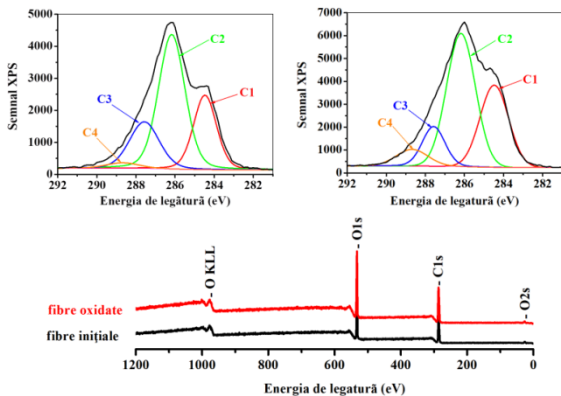
- lipsei de uniformitate a suprafeței fibrei, în cazul vâscozei neoxidate;
- introducerii grupărilor COOH pe suprafața fibrelor de vâscoză, în cazul fibrelor de vâscoză oxidate.



**Figura 6.** Schema de preparare a compozitelor V/VO-CNT, subliniind schimbările de culoare ale fibrelor

- **C3** - carbon legat prin două legături de atomi de oxigen (fie două legături simple, fie una dublă) (O–C–O sau C=O);
- **C4** - carbon legat prin trei legături de atomi de oxigen (o legătură simplă și o legătură dublă) (O–C=O).

Cele 4 curbe corespund energiilor de legătură 284,6 eV, 286,4 eV, 287,7 eV și 288,3 eV. Creșterea procentuală accentuată a semnalului **C4** de la 2,77% în proba neoxidată, la 6,91% în proba oxidată confirmă introducerea grupărilor carboxilice în structura celulozică, **C4** fiind implicat în legături de tip carboxilic.



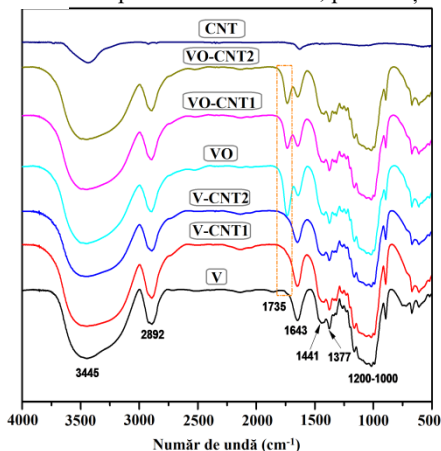
**Figura 7.** Spectrele XPS și scanarea regiunii C 1s a fibrelor inițiale și a celor oxidate cu TEMPO

gradului de interacțiune dintre materialul ce conține carbon și matricea organică, pe baza schimbării benzilor sau a modificării lățimii acestora [17,18]. Spectrul Raman al **CNT** prezintă două benzi principale: una situată în jurul valorii de  $1593\text{ cm}^{-1}$  (**banda G**), corespunzătoare vibrației în plan a legăturii C–C, și a doua mai predominantă de la  $1301\text{ cm}^{-1}$  (**banda D**), observată în sistemele care conțin carbon dezordonat (carbon amorf, hibridizat  $sp^3$ ) (**Figura 9**).

Spectrele Raman ale probelor compozite **V-CNT2** și **VO-CNT2** sunt aparent dominate de benzile caracteristice nanotuburilor de carbon (**Figura 9**), în schimb benzile specifice nanotuburilor de carbon sunt ușor deplasate la numere de undă mai mari, de la  $1301\text{ cm}^{-1}$  și  $1593\text{ cm}^{-1}$  (în proba **CNT**) la  $1311\text{ cm}^{-1}$  și respectiv  $1600\text{ cm}^{-1}$  (în probele **V-CNT2** și **VO-CNT2**), ceea ce indică o interacțiune redusă între **CNT** și matricea fibroasă organică.

Caracterizarea structurală a materialelor preparate s-a realizat prin înregistrarea **spectrelor FT-IR** (**Figura 8**) atât a compușilor de plecare (**CNT**, **V** și **VO**), cât și a probelor compozite (**V-CNT1**, **V-CNT2**, **VO-CNT1** și **VO-CNT2**). Cea mai importantă modificare observată în spectrele FT-IR este apariția benzii caracteristice grupărilor carboxilice, observată la aproximativ  $1735\text{ cm}^{-1}$ .

Pentru compozitele pe bază de nanotuburi de carbon, **spectroscopia Raman** este o analiză utilă pentru evaluarea nivelului dispersiei nanotuburilor, precum și a



**Figura 8.** Spectrele FT-IR ale **CNT**, **V**, **VO** și ale probelor compozite **V-CNT1**, **V-CNT2**, **VO-CNT1**, **VO-CNT2**

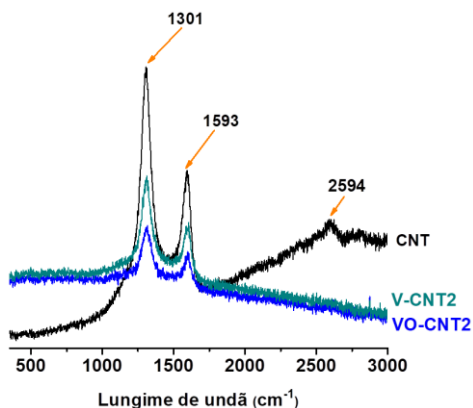


Figura 9. Spectrele Raman ale probelor CNT, V-CNT2 și VO-CNT2

cu proba V, în schimb s-au observat câteva particule fine formate după reacția de oxidare (Figura 10). Proba oxidată VO prezintă doar la suprafață regiuni de deteriorare, însă acestea sunt neesențiale. În schimb, proba de CNT se prezintă sub formă aglomerate. Pentru probele compozite morfologia la suprafață a devenit aspră și fragilă, CNT fiind slab adsorbite pe suprafața fibrelor V/VO, fără formarea de aglomerări.

Tabelul 1. Pierderea de masă inițială, degradarea maximă și pierderea totală de masă a probelor investigate.

Cod probă	Pierderea de masă inițială (%) (100 °C)	Temperatura maximă de degradare (°C)	Pierderea totală de masă (%) (700 °C)
V	10	331	80
V-CNT1	8	339	76
V-CNT2	9	320	70
VO	9	319	91
VO-CNT1	6	335	86
VO-CNT2	7	319	74
CNT	1	567	57

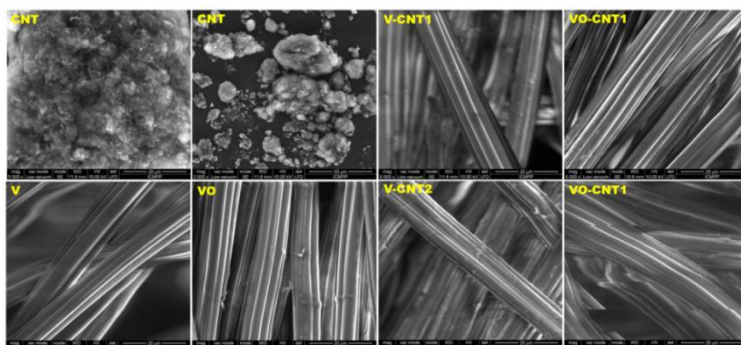
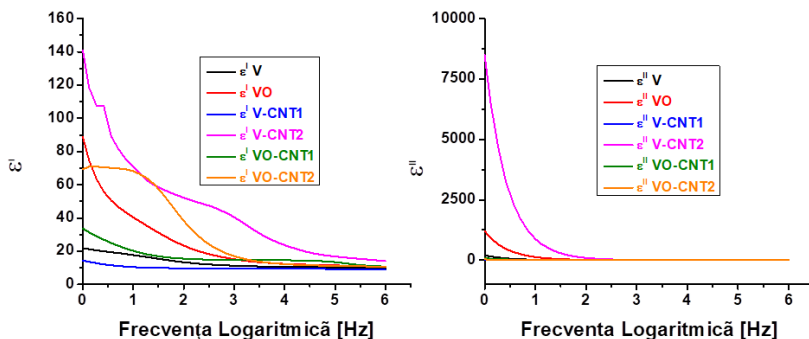


Figura 10. Imagini reprezentative ale probelor investigate prin analiza SEM

**Termostabilitatea probelor compozite** care conțin CNT a fost evaluată prin intermediul analizei termogravimetrice. Valorile pierderii de masă inițiale, temperaturile maxime de degradare și pierderea de masă totală la 700 °C sunt prezentate în Tabelul 1. În urma analizei s-a constatat o creștere a temperaturii maxime de degradare în cazul probelor stabilizate la temperatura camerei. De asemenea, conținutul de nanotuburi de carbon a influențat și obținerea unei mase reziduale mai mari.

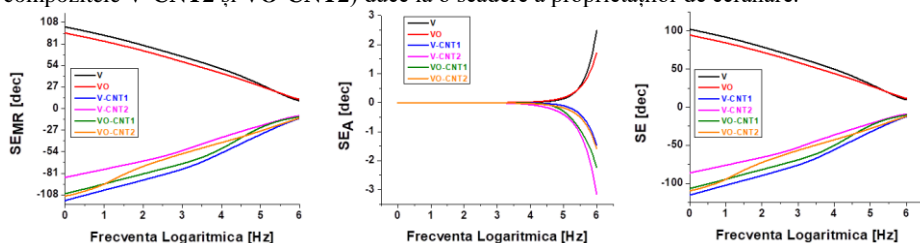
**Caracteristicile morfologice** au fost investigate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM). După o oră de inițierea reacției de oxidare, proba VO a fost identică din punct de vedere morfologic

Pentru toate probele investigate frecvența **crește** pe măsură ce permitivitatea reală ( $\epsilon'$ ) și imagină ( $\epsilon''$ ) **scad** și rămân constante la frecvențe mai mari, indicând apariția dispersiei dielectrice (polarizabilității ionice și de orientare) [19,20] (**Figura 11**). Acest lucru poate fi atribuit dipolilor rezultați din modificările stărilor de valență ale cationilor și polarizarea spațiului-sarcină [21–23]. Oxidarea chimică a vâscozei mărește polarizarea (valoare mare a  $\epsilon'$  și  $\epsilon''$  pentru **VO** comparativ cu **V** neoxidată). Tratatamentul termic (uscătat sub vid la 120 °C) a crescut polarizarea electronică:  $\epsilon'$  pentru compozitul **CNT2** prezintă o valoare mai mare decât  $\epsilon'$  pentru compozitul **CNT1**. Acest fapt poate fi atribuit unui „purtător” de sarcină crescut, datorită creșterii numărului de electroni  $\pi$  în nanocompozite.



**Figura 11.** Dispersia ( $\epsilon' = \epsilon'(\nu)$ ) și spectrele de absorbție ( $\epsilon'' = \epsilon''(\nu)$ ) pentru probele investigate cu frecvență logaritmică

În ceea ce privește eficiența ecranării (**Figura 12**), materialele celulozice de plecare, **V** și **VO** nu prezintă proprietăți de ecranare ( $SE_V > 0$  dB). În schimb, probele compozite prezintă o ecranare **maximă** pentru frecvență joasă (–100 până la –75 dB la 0 - 10 Hz) și **minimă** pentru frecvență înaltă (aproximativ –25 dB pentru  $10^5 - 10^6$  Hz). Tratatamentul termic la 120 °C (pentru compozitele **V-CNT2** și **VO-CNT2**) duce la o scădere a proprietăților de ecranare.



**Figura 12.** Variația ecranării cu reflexie multiplă ( $SE_{MR}$ ), ecranării de absorbție ( $SE_A$ ) și a eficacității totale de ecranare ( $SE$ ) în funcție de frecvența logaritmică pentru probele investigate

## 5.2 Materiale pe bază de celuloză și nanotuburi de carbon cu proprietăți semiconductoare

Motivați de interesul crescut în rândul cercetătorilor pentru dezvoltarea de noi materiale compozite flexibile pe bază de celuloză și nanotuburi de carbon cu proprietăți semiconductoare și nepoluante, cu aplicații în tranzistori și diode flexibile, senzori și actuatori,

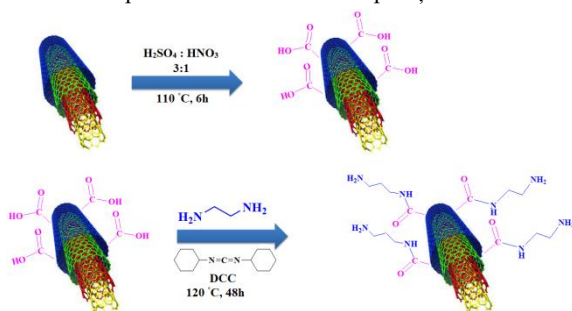


panouri fotovoltaice flexibile și ecrane flexibile [24,25], în studiul prezent propunem o abordare complet nouă pentru a obține o încorporare mai bună și mai stabilă a nanotuburilor de carbon în fibrele de celuloză. Această abordare se bazează pe efectuarea de tratamente chimice preliminare pe suprafața celor două componente cu scopul îmbunătățirii compatibilității acestora, crescând astfel cantitatea de nanotuburi de carbon ce ar putea fi atașată pe fibrele celulozice. Realizarea acestui deziderat a implicat parcurgerea mai multor etape:

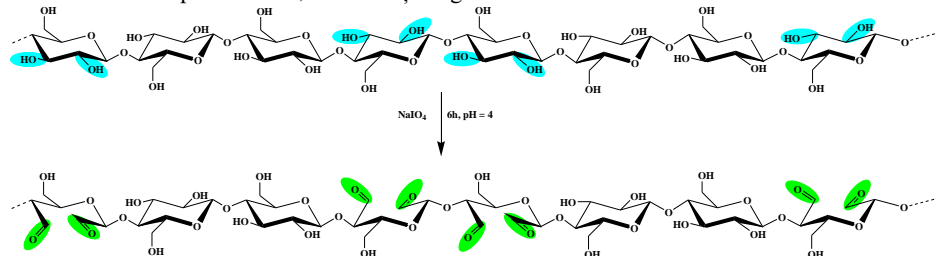
1. **funcționalizarea nanotuburilor de carbon (MWCNT)** cu grupări aminice;
2. **oxidarea fibrelor de vâscoză** - introducerea de grupări aldehydice prin reacția de oxidare selectivă cu periodat de sodiu;
3. **atașarea nanotuburilor de carbon pe fibrele de vâscoză.**

Premisa acestui studiu a fost că **funcționalizarea pe suprafața a nanotuburilor de carbon cu grupări aminice** ar face posibilă încorporarea într-un mod simplu și eficient a nanotuburilor de carbon pe suprafața fibrelor de vâscoză modificate în prealabil prin introducerea grupărilor aldehydice. Prin urmare, în prima etapă a studiului am introdus grupări aminice ( $-NH_2$ ) pe suprafața MWCNT, cu formarea într-o etapă intermediară a grupărilor carboxilice, modificări ilustrate în **Figura 13**.

**Introducerea grupărilor aldehydice pe fibrele de vâscoză** s-a realizat utilizând protocolul de oxidare cu periodat de sodiu [26,27]. Reacția de oxidare cu periodat (**Figura 14**) are loc la grupările hidroxilice secundare ale inelului glicozidic. Reacția decurge cu scindarea legăturii C-C a atomilor din pozițiile C2 și C3, formându-se în același timp două grupări aldehydice. Cantitatea de grupări aldehydice introdusă a fost de aproximativ 1,260 mmol/kg, valoare care corespunde cu 10,30% unități de glucoză oxidată.

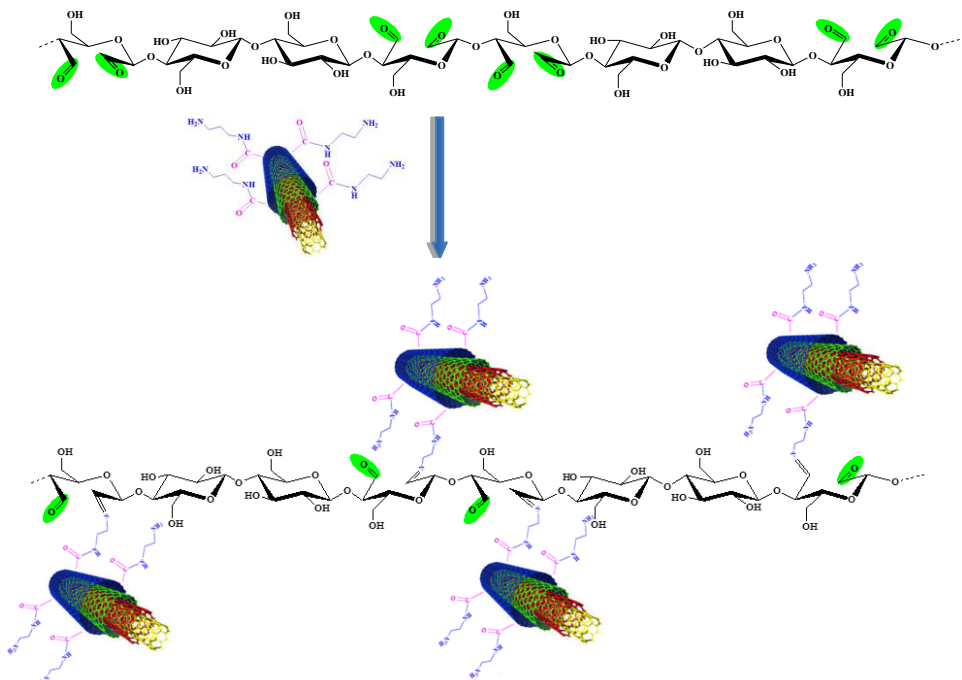


**Figura 13.** Prepararea nanotuburilor de carbon funcționalizate cu grupări aminice



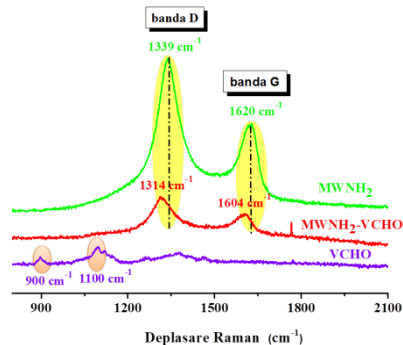
**Figura 14.** Schema de oxidare a celulozei în prezența periodatului de sodiu

După funcționalizarea fibrelor de vâscoză și a nanotuburilor de carbon, acestea din urmă au fost ultrasonate, și ulterior s-a realizat **atașarea nanotuburilor de carbon pe fibrele de vâscoză oxidată**. Grupările funcționale atașate pe fibrele de vâscoză ( $-CHO$ ) și pe nanotuburile de carbon ( $-NH_2$ ) au o mare afinitate de a reacționa (**Figura 15**). Pentru comparație, am sintetizat și două probe martor în care am folosit de fiecare dată câte o componentă nefuncționalizată.



**Figura 15.** Schema de reacție dintre grupările  $-CHO$  din fibrele de vâscoză și  $-NH_2$  de pe suprafața nanotuburilor de carbon cu pereți multipli

**Spectrele Raman** înregistrate pentru toate probele studiate, au evidențiat un comportament foarte interesant pentru proba **MWNH<sub>2</sub>-VCHO** când are loc o deplasare Raman spre valori mai mari a pozițiilor benzilor D și G ( $1314\text{ cm}^{-1}$  și  $1604\text{ cm}^{-1}$ ), sugerând faptul că au avut loc interacțiuni covalente între nanotuburile de carbon și fibrele de vâscoză oxidată [28] (**Figura 16**).



**Figura 16.** Spectrele Raman pentru probele VCHO, MWNH<sub>2</sub> și MWNH<sub>2</sub>-VCHO

în comparație cu nanotuburile nemodificate (MWCNT), care prezintă un diametru de aproximativ 7-9 nm și o lungime de 5  $\mu\text{m}$  (**Figura 18**). Acest fapt se datorează tratamentului chimic efectuat

Analizând difractogramele de raze X (**Figura 17**) se observă o scădere a cristalinității pentru proba MWNH<sub>2</sub>, (**Figura 17A**) în comparație cu proba MWCNT. Acest aspect este pus pe seama introducerii grupărilor aminice. De asemenea se observă o scădere a cristalinității pentru probele compozite.

Din **imaginele SEM** ale probei de nanotuburi de carbon funcționalizate cu grupări amino (MWNH<sub>2</sub>) se observă că acestea sunt organizate în pachete prin forțe Van der Waals, cu lungimi mai mici (aproximativ 1-3  $\mu\text{m}$ ) în

pentru introducerea grupărilor aminice. Imaginile SEM pentru proba **VCHO** prezintă o suprafață aproape netedă, cu protuberanțe locale, apărute după reacția de oxidare cu periodat. Probele compozite prezintă diferite încărcări de nanotuburi de carbon pe suprafața fibrelor. După cum se poate observa, cea mai mare cantitate de nanotuburi de carbon înglobată pe fibrele de vâscoză poate fi observată în mod clar în proba **MWNH<sub>2</sub>-VCHO**, urmată de proba **MWNH<sub>2</sub>-V** și în final de proba **MW-VCHO**

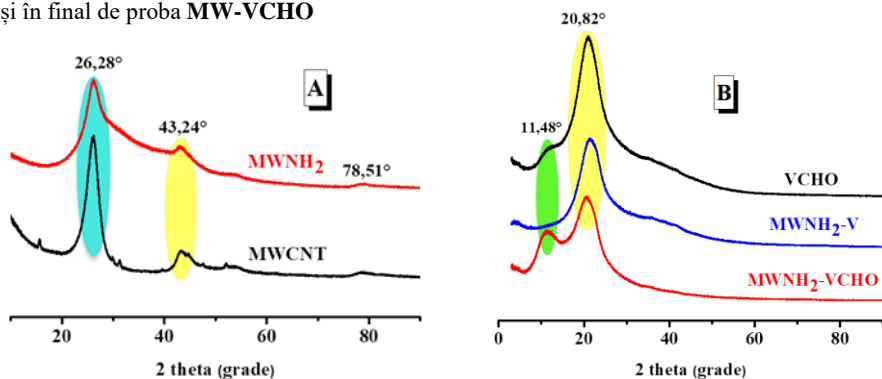


Figura 17. Difractogramele de raze X ale probelor investigate

Studiul **proprietăților electrice** pentru probele sintetizate a fost realizat în intervalul de frecvență  $10^{-1} - 10^6$  Hz. Cele mai mari valori ale conductivității au fost găsite pentru proba **MWNH<sub>2</sub>-VCHO** (Figura 19), acestea fiind cuprinse între  $2,1 - 3,5 \times 10^{-5}$  S/cm pe tot intervalul de frecvență ( $10^{-1} - 10^6$  Hz).

Pe baza valorilor de conductivitate măsurate pentru probele **VCHO**, **MWNH<sub>2</sub>-V** și **MW-VCHO** se poate afirma că acestea prezintă un comportament *dielectric*. Pe de altă parte, proba **MWNH<sub>2</sub>-VCHO** prezintă un comportament de *semiconductor*.

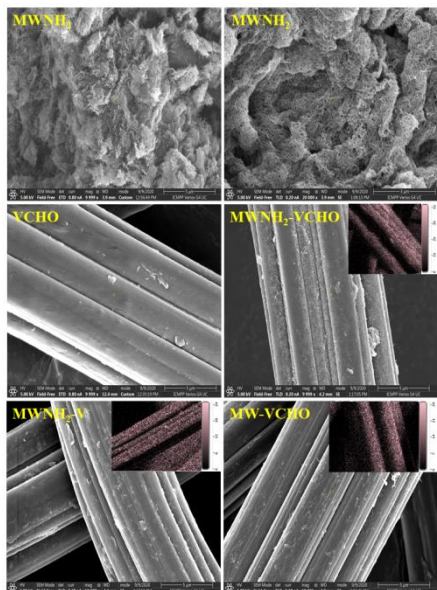


Figura 18. Imaginile SEM înregistrate pentru probele investigate

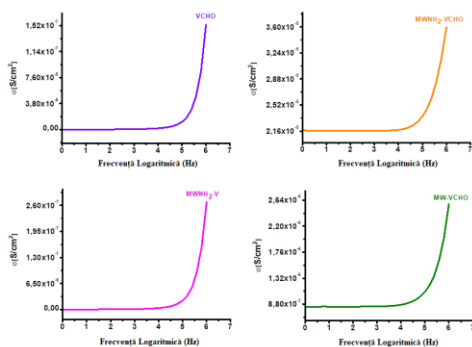
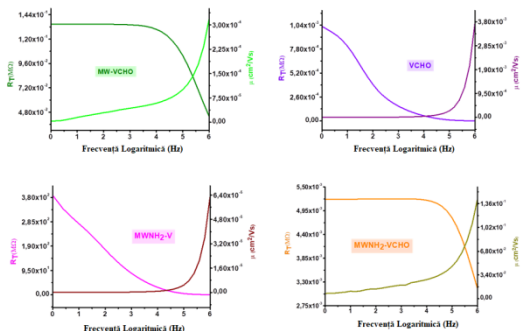


Figura 19. Dependența conductivității electrice cu frecvența logaritmică pentru probele investigate

O aplicație a acestor probe poate fi anticipată în industria electronică drept tranzistor sau diodă. În acest scop, rezistența totală (**RT**) și mobilitatea cu efect de câmp ( **$\mu$** ) ale probelor ar trebui să îndeplinească cerințe precum: RT mai mică de 1 M $\Omega$  și  $\mu$  mai mare de 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/V x s [24].

Un comportament deosebit poate fi observat în cazul probei cu încărcarea maximă de nanotuburi de carbon (**MWNH<sub>2</sub>-VCHO**), probă care descrie o evoluție uniformă a RT, de la 51,8x10<sup>-4</sup> M $\Omega$  la 31,4 M $\Omega$  în intervalul de frecvență cuprins între 10<sup>-1</sup> - 10<sup>6</sup> Hz (**Figura 20**). De asemenea, această probă prezintă valori ridicate ale mobilității cu efect de câmp, între 1,01 - 0,14 cm<sup>2</sup>/V x s, în același interval de frecvență (10<sup>-1</sup> - 10<sup>6</sup> Hz), valori care sunt caracteristice pentru tranzistori.



**Figura20.** Dependența rezistenței totale (RT) și a mobilității cu efect de câmp ( $\mu$ ) cu frecvența logaritmică pentru probele investigate

## 6. MATERIALE PE BAZĂ DE DERIVAȚI CELULOZICI ȘI NANOPARTICULE DE CeO<sub>2</sub> PENTRU APLICAȚII ÎN FOTOCATALIZĂ ȘI FILTRAREA RADIAȚIILOR ULTRAVIOLETE

În ultimul deceniu a crescut considerabil interesul față de materialele fotocatalitice pe bază de oxizi metalici precum: dioxidul de titan, oxidul de zinc și în ultimul timp, dioxidul de ceriu. Principalul avantaj al fotocatalizei este reprezentat de conversia directă a energiei luminoase în energie chimică, la temperatura mediului ambiant, contribuind astfel la reducerea consumului de energie. În ultimii ani, dioxidul de ceriu, (CeO<sub>2</sub>), a suscitat un interes deosebit pentru cercetători, ceriul fiind cel mai reactiv element dintre metalele rare, utilizat pe scară largă în special în proiectarea de catalizatori [29,30].

În acest sens, în capitolul de față sunt prezentate rezultatele originale obținute în urma preparării și caracterizării unor noi materiale fotocatalitice. Am urmărit obținerea unor materiale fotocatalitice durabile, cu eficiență bună în lumină solară, ușor de recuperat și utilizat în cicluri multiple, plecând de la materiale ieftine și ușor de procurat. Realizarea acestui deziderat a implicat parcurgerea mai multor etape preliminare:

1. **sinteza în laborator a nanoparticulelor de CeO<sub>2</sub>**;
2. **funcționalizarea nanoparticulelor cu 3-aminopropil(dietoxi)metilsilan (APDMS)**;
3. **prepararea materialelor compozite de tip film prin încorporarea nanoparticulelor de oxid de ceriu în acetat de celuloză**;
4. **prepararea materialelor compozite de tip film pe bază de celuloză regenerată și celuloză oxidată.**

Printr-o metodă relativ simplă de precipitare s-au preparat două tipuri de nanoparticule: **C1** preparate la pH = 6 și **C2** preparate la pH = 9.

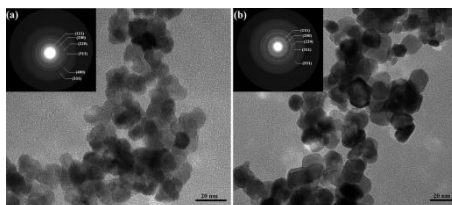
Structura celor două tipuri de nanoparticule de oxid de ceriu sintetizate a fost confirmată prin înregistrarea **spectrelor FT-IR**.

Structura cristalină cubică de tip fluorit a  $\text{CeO}_2$  a fost dovedită prin **spectroscopie de raze X**. Totodată, absența unor picuri suplimentare în difractogramele obținute indică obținerea unor nanoparticule cu puritate ridicată.

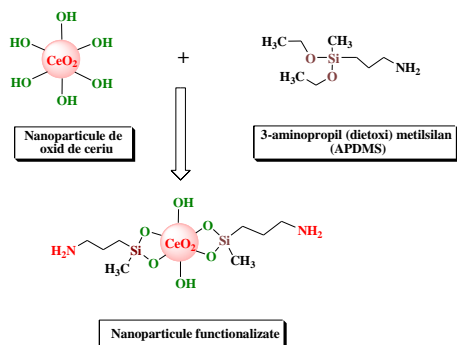
Din **imaginile TEM** prezentate pentru cele două tipuri de nanoparticule (**Figura 21a**) se observă că, nanoparticulele **C1** (preparate într-un mediu de reacție cu  $\text{pH} = 6$ ) sunt aproape sferice, cu margini neregulate (**Figura 21a**), în timp ce nanoparticulele **C2** (preparate într-un mediu de reacție cu  $\text{pH} = 9$ ) sunt mai compacte, cu forme hexagonale și romboedrice (**Figura 23b**). Putem remarca faptul că la  $\text{pH}$  bazic se formează nanoparticule cu forme mai bine conturate.

Pentru comparație au fost luate în studiu și **nanoparticule de  $\text{CeO}_2$  comerciale**, (Sigma Aldrich), cu formă sferică și dimensiune medie de 25 nm.

Cele 3 tipuri de nanoparticule de  $\text{CeO}_2$ , cele preparate în laborator (**C1**, **C2**) și cele comerciale (denumite simplu  $\text{CeO}_2$ ) au fost **funcționalizate cu APDMS (3-aminopropil(dietoxi)metilsilan)**: **C1-F**, **C2-F** și  **$\text{CeO}_2$ -APDMS**. Funcționalizarea nanoparticulelor de oxid de ceriu cu secvențe de silan a avut ca scop îmbunătățirea compatibilității dintre unitățile anorganice și matricea celulozică, cu efect asupra unei mai bune dispersii a acestora, evitând aglomerarea și/sau agregarea acestora. Călea folosită pentru sinteza nanoparticulelor de oxid de ceriu funcționalizate cu grupări alcoxisilan este prezentată în **Figura 22**.



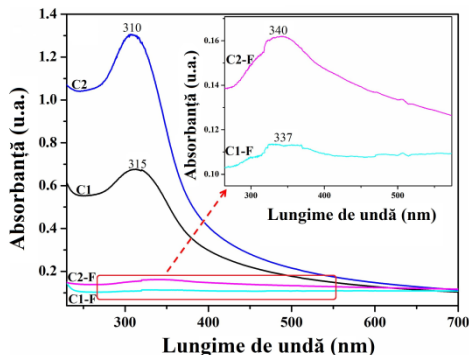
**Figura 21.** Imagini TEM ale nanoparticulelor de  $\text{CeO}_2$ : **C1** (a) și **C2** (b). Inserat este prezentat modelul SAED al fiecărei probe



**Figura 22.** Reprezentarea schematică a funcționalizării cu unități amino a nanoparticulelor de oxid de ceriu comerciale și sintetizate în laborator

în mediu bazic, a prezentat o bandă de absorbție mai intensă, indicând o capacitate mai mare de absorbție a luminii UV a acestor nanoparticule în comparație cu nanoparticulele **C1**.

Atașarea fragmentelor organice pe suprafața nanoparticulelor de oxid de ceriu duce la o scădere a intensității benzilor de absorbție, împreună cu o deplasare batocromă a maximumului de absorbție (340 nm) și o lărgire a marginilor benzii către domeniul vizibil pentru ambele probe (**Figura 23**) datorată conjugării cu atomii de Si legați covalent de nucleul  $\text{CeO}_2$ , obstrucționând astfel o parte a semnalului UV-Vis. Se poate observa că nanoparticulele funcționalizate, **C1-F** și **C2-F**, au o capacitate mai mare de a absorbi lumina vizibilă, prin urmare pot fi fotoexcitate sub



**Figura 23.** Spectrele de absorbție UV-Vis ale nanoparticulelor de oxid de ceriu comerciale

corelate cu intensitatea spectrelor de fluorescență ale nanoparticulelor de oxid de ceriu [33] și se poate observa că intensitatea benzii pentru proba **C2** este mai mare decât cea pentru proba **C1**, în timp ce pentru proba **C2-F** s-a observat un spectru de fluorescență cu intensitate mai mare comparativ cu proba **C1-F**. Acest lucru confirmă faptul că nanoparticulele de  $\text{CeO}_2$  obținute prin cea de-a doua metodă de sinteză (**C2** respectiv **C2-F**) prezintă o disponibilitate mai mare de locuri vacante de oxigen care acționează ca centre de recombinare radiativă pentru purtătorii de sarcină [31], acesta reprezentând un avantaj pentru performanța fotocatalitică a materialelor.

Nanoparticulele de oxid de ceriu sintetizate în laborator (**C1**, **C2**), cele comerciale ( $\text{CeO}_2$ ) și cele funcționalizate ( $\text{CeO}_2$ -APDMS, **C1-F**, **C2-F**) au fost încorporate într-o matrice de acetat de celuloză cu scopul de a obține, printr-un procedeu simplu și eficient, filme transparente ce pot fi manipulate și recuperate cu ușurință în procese repetate de fotocataliză. Nanoparticulele de  $\text{CeO}_2$  funcționalizate formează legături puternice cu matricea organică datorită interacțiunilor dintre unitățile  $-\text{NH}_2$  de pe suprafața nanoparticulelor funcționalizate și grupărilor  $-\text{OH}$  sau  $-\text{C}=\text{O}$  din derivatul celulozic, așa cum este redat în **Figura 25**. În **Tabelul 2** sunt prezentate informațiile de compoziție ale compozitelor hibride preparate.

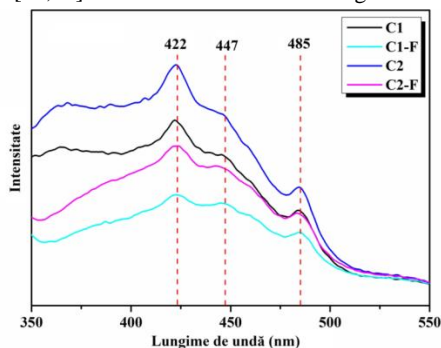
**Analiza structurală** prin spectroscopie FT-IR pentru toate filmele nanocompozite preparate a evidențiat atât benzile caracteristice acetatului de celuloză, cât și o bandă caracteristică vibrației de întindere a legăturii  $\text{Ce}-\text{O}$ .

**Imaginile SEM** ale filmelor compozite **Ce1A\_C2** și **Ce1A\_C2-F** (**Figura 28**-partea stângă) indică o morfologie relativ ordonată și poroasă, fără protuberanțe sau agregate, sugerând o încorporare și o dispersie omogenă a nanoparticulelor de oxid de ceriu în matricea celulozică.

iradiere cu lumină vizibilă pentru a genera perechi de electroni-goluri care ar putea determina performanțe fotocatalitice bune în domeniul vizibil.

**Spectrele de fluorescență** ale probelor **C1**, **C2**, **C1-F** și **C2-F** măsurate folosind lungimea de undă de excitație de 315 nm, sunt prezentate în **Figura 24**.

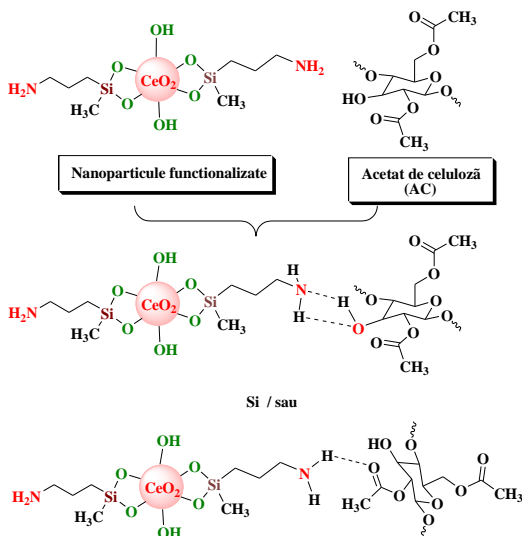
Cele patru probe prezintă benzi de emisie în domeniul vizibil la 422 nm (2,94 eV), 447 nm (2,77 eV) și 485 nm (2,56 eV), atribuite defectelor de suprafață ale nanoparticulelor de  $\text{CeO}_2$ , în principal datorită defectelor de nivel localizate între starea  $\text{Ce } 4f^0$  și banda de valență  $\text{O } 2p$  [31,32]. Locurile vacante de oxigen sunt



**Figura 24.** Spectrele de fluorescență ( $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$ ) ale nanoparticulelor de  $\text{CeO}_2$  inițiale (**C1**, **C2**) și ale nanoparticulelor funcționalizate cu secvențe organice (**C1-F**, **C2-F**)

**Tabelul 2.** Datele de preparare ale filmelor nanocompozite.

Proba	Proveniență nanoparticule	Tip nanoparticule	% nanoparticule/matrice
CACe-1			1
CACe-3	comerciale	CeO <sub>2</sub> -APDMS	3
CACe-5			5
CeLA_C1		C1	10
CeLA_C2	sintetizate	C2	10
CeLA_C1-F	în laborator	C1-F	10
CeLA_C2-F		C2-F	10



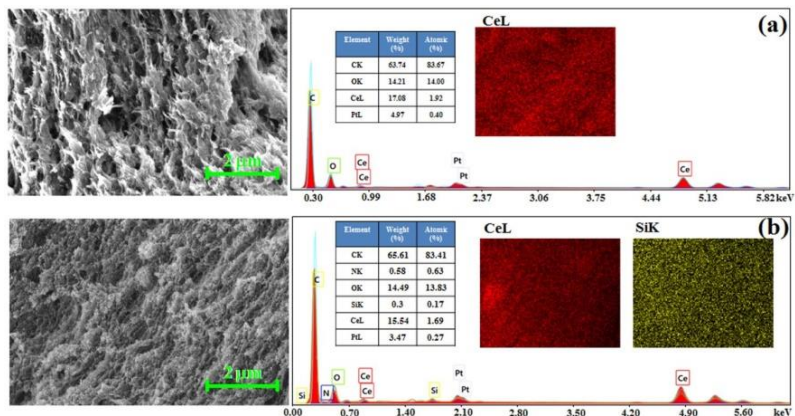
**Figura 25.** Mecanismul de interacțiune posibil dintre nanoparticulele de CeO<sub>2</sub> funcționalizate (comerciale și sintetizate) și acetatul de celuloză

avantajoase din punct de vedere al aplicabilității. Prin urmare, pentru toate probele s-a determinat: rezistența maximă la tracțiune, alungirea la rupere, modulul de elasticitate sau modulul lui Young și tenacitatea. Rezultatele obținute sunt prezentate în **Figura 27**.

Activitatea fotocatalitică a filmelor **CACe1%**, **3%** și **5%** obținute utilizând **nanoparticule de oxid de ceriu comerciale** funcționalizate cu APDMS a fost testată pentru descompunerea sub acțiunea luminii a unor poluanți, cum ar fi: metiloranj, fenol și roșu de Congo. Experimentele au fost realizate prin imersarea filmelor hibride care conțin nanoparticulele de CeO<sub>2</sub> în soluții apoase de poluanți, supuse apoi iradierii cu lumină ultravioletă (UV), cu o intensitate egală cu cea a luminii solare (cca 8 mW/cm<sup>2</sup>), timp de 3 ore, în condiții ambientale. După cum se poate observa din **Figura 28**, procesul de degradare nu are loc pentru niciunul dintre poluanții cercetați în prezența materialelor hibride.

În **spectrul EDX** pentru filmul **CeLA\_C2** (**Figura 26a**), care conține nanoparticule de oxid de ceriu nemodificate chimic, se observă un semnal specific pentru elementul ceriu, în timp ce în **spectrul EDX** al filmului **CeLA\_C2-F** (**Figura 26b**), care conține nanoparticule de oxid de ceriu funcționalizate, pe lângă semnalul specific ceriului, sunt prezente și semnalele corespunzătoare elementelor Si și N. Acest fapt confirmă succesul încorporării nanoparticulelor în filmele de acetat de celuloză. Imaginile de mapare ale atomilor de ceriu pentru ambele probe (**Insert-Figura 26a** și **b**-partea dreaptă) au indicat o distribuție uniformă a nanoparticulelor anorganice în matricea organică.

Printre alte proprietăți favorabile, acetatul de celuloză este un polimer care se caracterizează printr-o flexibilitate ridicată și o **rezistență mecanică bună** [34], caracteristici

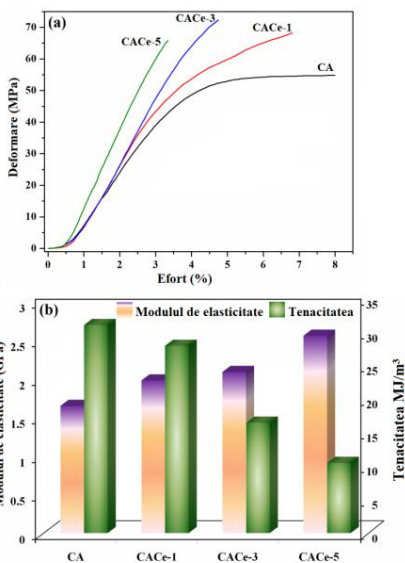


**Figura 26.** Imaginile SEM și spectrele EDX ale filmelor hibride Cella\_C2 (a) și Cella\_C2-F (b) înregistrate în secțiune transversală. Inserat, sunt prezentate mapări ale elementelor ceriu și siliciu în secțiunea transversală a filmului

Filmele de acetat de celuloză cu nanoparticule CeO<sub>2</sub> comerciale funcționalizate **nu prezintă activitate fotocatalitică** sub iradiere cu lumină UV. Cu toate acestea, un avantaj mare ale acestor filme este că nu generează specii reactive de oxigen toxice (ROS), care pot provoca oxidarea lipidelor și implicit deteriorarea calității alimentelor (mirosuri neplăcute, modificări de aromă, textură și culoare, pierderi de principii nutritive) [35].

Pentru a putea fi utilizate ca și ambalaje alimentare sau folii anti-reflexie, au fost studiate proprietățile optice și capacitatea de filtrare a radiației UV pentru filmele nanocompozite preparate cu CeO<sub>2</sub> comercial. Din **spectrele de absorbție** se observă faptul că filmul de acetat de celuloză nu prezintă absorbantă nici în domeniul UV, dar nici în domeniul vizibil, la lungimi de undă cuprinse între 200 - 700 nm. Filmele de CA care încorporează nanoparticule de CeO<sub>2</sub> funcționalizate prezintă o bandă de absorbție intensă în domeniul UV, observată la aproximativ 312 - 317 nm (**Figura 29**), datorată prezenței în matrice a nanoparticulelor de CeO<sub>2</sub> funcționalizate.

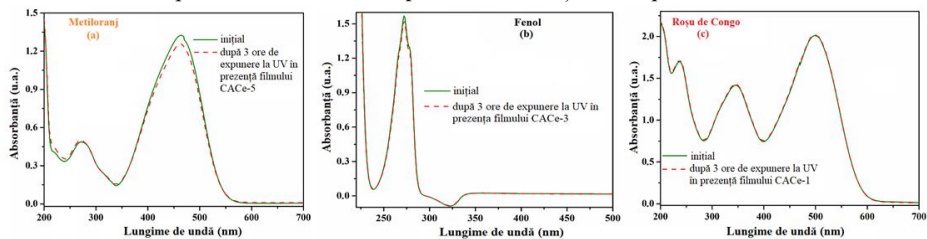
Din **spectrele de transmisie** (**Figura 30**) se observă faptul că filmul CA este transparent în prezența radiațiilor ultraviolete și în lumină vizibilă, valoarea de transmisie la 600 nm fiind de 85%, în timp ce filmele CACe1%, 3% și 5% blochează radiația UV, gradul de absorbție depinzând de cantitatea de nanoparticule de CeO<sub>2</sub> din filme. La 350 nm, CACe-1 absoarbe (blochează) 63% din radiațiile UV-A, CACe-3 absoarbe 77% din radiațiile UV-A și CACe-5



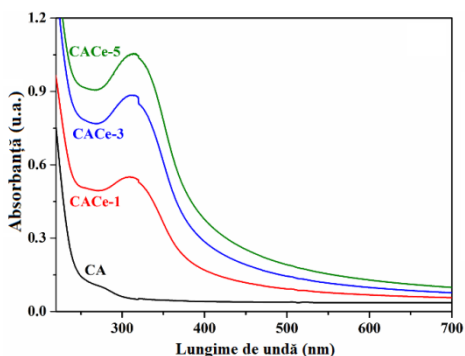
**Figura 27.** Curbele de efort-deformare înregistrate pentru filmele hibride (a) și variația tenacității și a modului de elasticitate (b)



absoarbe 84% din radiațiile UV–A. Pe lângă proprietatea de protecție împotriva radiației UV, filmele investigate sunt transparente și în lumină vizibilă, valorile de transmisie la 600 nm fiind următoarele: 79,3% pentru CACe-1, 79,0% pentru CACe-3 și 74,3% pentru CACe-5.



**Figura 28.** Modificările spectrelor de absorbție UV-Vis ale soluțiilor apoase de metiloranj (a), fenol (b) și roșu de Congo (c) în prezența celor 3 filme investigate, utilizate ca și catalizatori, monitorizați după 3 ore de expunere la radiație UV



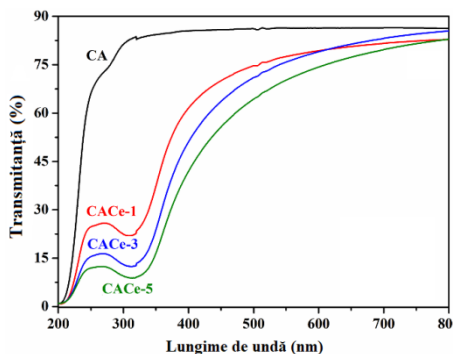
**Figura 29.** Spectrele de absorbție UV-Vis ale filmelor care încorporează nanoparticule de CeO<sub>2</sub> comerciale

evaluată prin determinarea gradului de degradare (D) a MO.

Studiile de testare a activității fotocatalitice a filmului cu cele mai bune rezultate (Ce1A\_C2-F) au fost extinse și la alți contaminanți, inclusiv coloranți de tip azo (roșu de Congo, CR), dar și a unui poluant nociv din seria nitrofenolilor (4-nitrofenol, 4-NPh), în condiții identice cu cele descrise mai sus. Catalizatorul Ce1A\_C2-F degradează mult mai repede (în doar 150 minute) colorantul CR (Figura 32) comparativ cu colorantul MO.

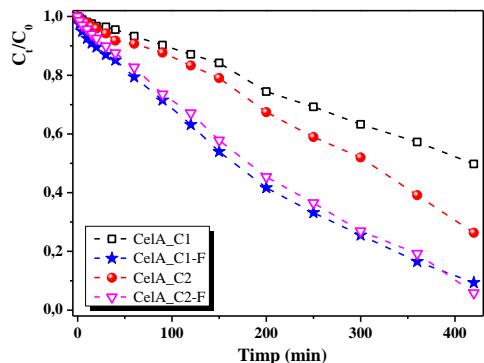
Rezultate remarcabile au fost obținute și pentru fotodegradarea catalitică a 4-NPh, cu concentrația inițială  $C_i = 10^{-4}$  M. După 150 de minute de iradiere UV în prezența materialului

În vederea testării activității fotocatalitice a filmelor care încorporează **nanoparticule de oxid de ceriu sintetizate în laborator** și funcționalizate cu APDMS, au fost studiate proprietățile optice ale acestora prin înregistrarea spectrelor în domeniul UV-Vis. Specific, s-a urmărit fotodegradarea colorantului metiloranj (MO) în soluție apoasă ( $5 \times 10^{-5}$  M), sub iradiere UV ( $15 \text{ mW/cm}^2$ ) la temperatura camerei. Toate filmele celulozice care conțin nanoparticule de oxid de ceriu sintetizate în laborator au indus degradarea catalitică a colorantului MO cu diferite grade de eficiență, aspect ce poate fi observat în **Figura 31**. Performanța fotocatalitică a filmelor hibride a fost



**Figura 30.** Spectrele de transmisie ale filmelor care încorporează nanoparticule de CeO<sub>2</sub> comerciale

hibrid **CeLA\_C2-F**, gradul de degradare atins de soluția 4-NPh a fost de 97,7%, iar constanta de viteză a procesului de fotodescompunere este  $k = 26,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,996$ ).



**Figura 31.** Evoluția temporală a eficienței fotodegradării MO ( $C_t/C_0$ ) în prezența filmelor hibride

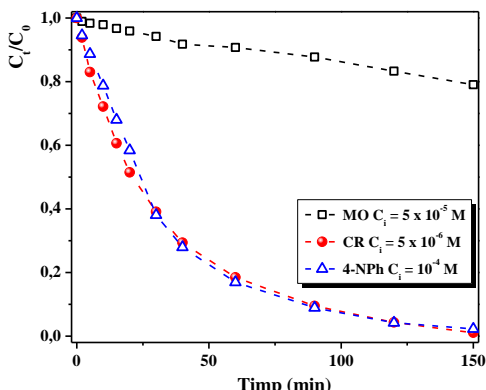
procente cuprinse între 1 - 20 % de nanoparticule C2-F. Filmul **CeLA\_C2-F-5%** prezintă cele mai bune rezultate în procesul de fotodegradare a 4-NPh, astfel cantitatea optimă de nanoparticule C2-F introdusă în filmele de acetat de celuloză este de 5%.

Acetatul de celuloză este un material versatil care, printr-o reacție de deacetilare cu soluție de NaOH/etanol 0,05 M, poate duce la **obținerea celulozei regenerată** cu formarea grupărilor hidroxilice primare la suprafață [36]. În continuare, celuloza regenerată, printr-o reacție de oxidare selectivă cu TEMPO [37,38], poate conduce la **obținerea celulozei oxidate** cu grupări carboxilice primare la suprafață [11,39]. Specific, plecând de la filmele de acetat de celuloză care încorporează 5% nanoparticule de  $\text{CeO}_2$  funcționalizate (**CeLA\_C2-F-5%**) au fost obținute filme de celuloză regenerată, **Cel<sub>reg</sub>-C2-F-5%** (**Figura 34**, prima etapă) și, în final prin reacția de oxidare selectivă, am obținut filme de celuloză oxidată, **Cel<sub>ox</sub>-C2-F-5%** (**Figura 34**, etapa a doua).

Confirmarea succesului de obținere a filmelor de celuloză regenerată și oxidată s-a realizat prin înregistrarea **spectrelor FT-IR**. O dovadă certă este reprezentată de dispariția din spectrul FT-IR al probei **CeLA\_C2-F-5%** a benzilor caracteristice grupărilor carbonilice și a grupărilor C-O-C (provenind din gruparea acetat) observate la  $1735 \text{ cm}^{-1}$  și  $1217 \text{ cm}^{-1}$ . Acest fapt indică îndepărtarea completă a grupărilor de acetat din filmul **Cel<sub>reg</sub>-C2-F-5%**.

În continuare, am recurs la optimizarea cantității de nanoparticule introduse în matricea polimerică, obținând în acest fel un material fotocatalitic eficient, mai ieftin și mai fiabil. Am preparat filme hibride cu cantități diferite de nanoparticule de oxid de ceriu funcționalizate (**C2-F**) (1, 3, 5, 10, 20 și respectiv 30%). Filmul **CeLA\_C2-F-30%** este foarte fragil și nu prezintă importanță practică fiind dificil de recuperat din soluție.

În **Figura 33** sunt prezentate rezultatele obținute pentru fotodescompunerea 4-NPh, sub iradiere UV timp de 150 de minute în prezența filmelor de acetat de celuloză care încorporează



**Figura 32.** Evoluția temporală a eficienței fotodegradării MO, CR și 4-NPh ( $C_t/C_0$ ) (b) în prezența filmului **CeLA\_C2-F**

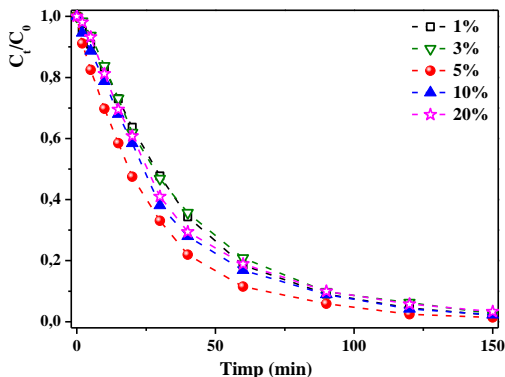


Figura 33. Evoluția temporală a eficienței fotodegradării 4-NPh în prezența filmului CelA\_C2-F

409 nm și 228 nm) (Figura 35a) și prin schimbarea culorii soluției apoase, de la galben deschis la incolor.

De asemenea, din analiza EDX și maparea atomilor de ceriu s-a observat faptul că tratamentele aplicate filmului hibrid pentru obținerea celulozei regenerate și respectiv oxidate nu afectează conținutul sau distribuția omogenă a nanoparticulelor de oxid de ceriu în matricea celulozică.

După cum am prezentat anterior, nanoparticulele de oxid de ceriu încorporate în filmele de acetat de celuloză induc o fotodegradare aproape completă a 4-NPh în aproximativ 150 minute de iradiere UV, confirmată prin scăderea tuturor benzilor de absorbție caracteristice compusului nitro (pic intens la 318 nm, picuri cu intensitate redusă la

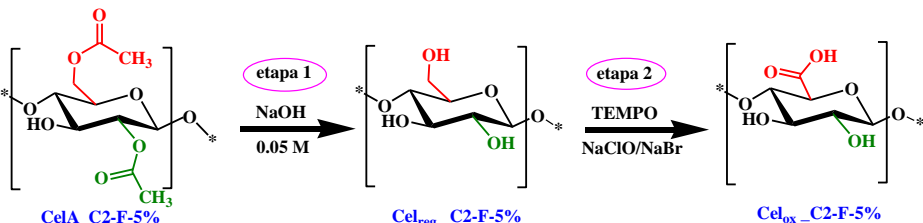


Figura 34. Reprezentarea schematică a proceselor de deacetilare a acetatului de celuloză și de oxidare a celulozei regenerate

Din spectrul UV-Vis al filmului Celreg\_C2-F-5% (Figura 35b) se observă faptul că, procesul de fotodegradare a 4-NPh este însoțit în mod clar de reducerea grupării nitro la amino, aspect evidențiat de faptul că, după 30 de minute de iradiere UV, a fost observată apariția unei noi benzi de absorbție în spectrul UV-Vis la 265 nm, specifică formării 4-aminofenolului (4-Aph). Banda de absorbție de la 265 nm crește treptat în intensitate în timpul iradierii până la 60

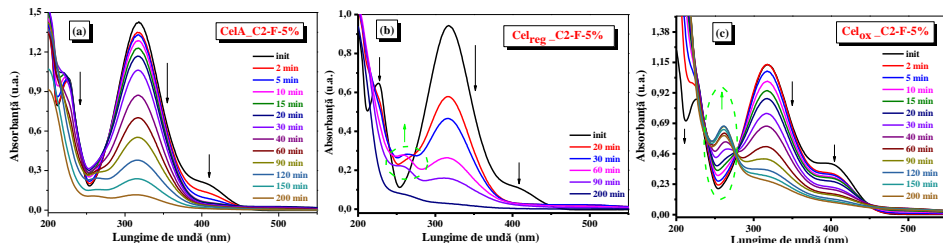


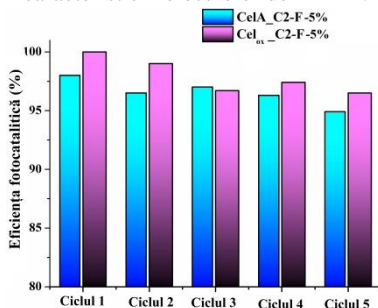
Figura 35. Modificarea spectrului de absorbție UV-Vis al soluției apoase de 4-nitrofenol în prezența filmelor hibride cu 5% C2-F înglobate în diferite matrice celulozice: acetat de celuloză (a), celuloză regenerată (b) și celuloză oxidată (c)

minute, când 4-NPh și 4-APh coexistă în sistem. Prolungind timpul de iradiere UV peste 60 minute, s-a observat că toate benzile de absorbție scad, iar după 200 de minute de iradiere UV, atât 4-NPh cât și 4-APh sunt complet degradate.

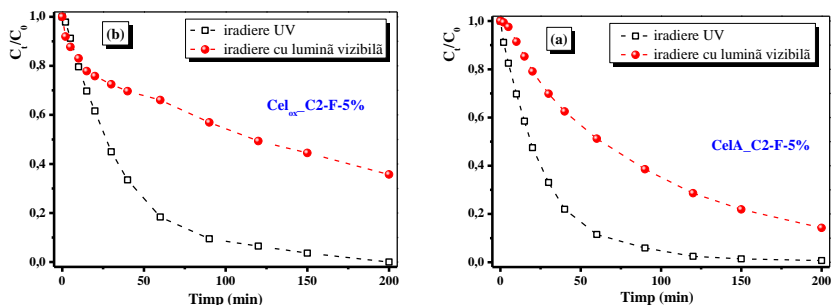
Din spectrul UV-Vis al filmului **Cel<sub>ox</sub>\_C2-F-5%** (**Figura 35c**) se observă dispariția benzii de absorbție caracteristică 4-NPh, după 200 de minute de iradiere cu lumina ultravioletă. În același timp, se observă apariția unui nou pic la 265 nm caracteristic moleculelor de 4-APh.

Reutilizarea filmelor de catalizator **CelA\_C2-F-5%** și **Cel<sub>ox</sub>\_C2-F-5%** a fost verificată pentru fotodegradarea și respectiv fotoreducerea moleculelor de 4-nitrofenol, sub iradiere UV, timp de 200 de minute. După fiecare ciclu de utilizare, filmele au fost păstrate 24 de ore în apă distilată și 24 de ore în condiții ambientale, și ulterior refolosite ca și catalizator. S-a demonstrat că pierderea eficienței fotocatalitice a celor două filme este neglijabilă de la un ciclu la altul (**Figura 36**).

Filmele hibride **CelA\_C2-F-5%** și **Cel<sub>ox</sub>\_C2-F-5%** au fost testate ca și catalizatori sub iradiere cu lumină vizibilă pentru degradarea 4-NPh și respectiv reducerea 4-NPh la 4-APh (**Figura 37**). Procesul fotocatalitic a avut loc în prezența ambelei materiale hibride, dar timpul de reacție este mai mare și randamentele de reacție sunt mai mici.



**Figura 36.** Testele de reutilizare pentru degradarea și reducerea fotocatalitică a 4-nitrofenolului în prezența filmelor hibride



**Figura 37.** Evoluția temporală a eficienței reacției de fotodegradare a 4-NPh în prezența filmului **CelA\_C2-F-5%** (a) și a reacției de fotoreducere 4-NPh în prezența filmului **Cel<sub>ox</sub>\_C2-F-5%** (b) sub iradiere UV sau vizibilă

## 7. MATERIALE PE BAZĂ DE CELULOZĂ PENTRU PREPARAREA MEMBRANELOR ELECTROLITICE POLIMERICE ÎN PILELE DE COMBUSTIE

### 7.1 Sursa conductivității dinamice de protoni în celuloza oxidată dopată cu diferite molecule heterociclice

Există în comunitatea științifică un interes crescut pentru a găsi și a dezvolta noi membrane conductoare de protoni pentru pilele de combustie, care să fie produse cu un preț de

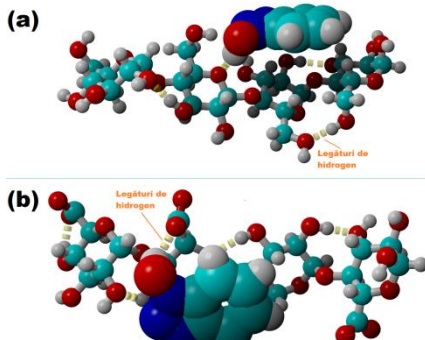
cost mai redus, cu o tehnologie mai simplă, să fie în formă solidă și flexibile. Una dintre cele mai bune alternative pentru realizarea unor astfel de materiale o reprezintă polimerii naturali în general, **celuloza** în special, care posedă proprietăți precum: biodegradabilitate, biocompatibilitate, proprietăți fizice și mecanice foarte bune, dar și posibilitatea de modificare (manipulare) a structurii sale datorită prezenței grupărilor funcționale hidroxilice. Pentru a îmbunătăți conductivitatea celulozei, o cale foarte eficientă ar fi introducerea unor compuși cu rol de solvent de protoni, cum ar fi compușii heterociclici care conțin azot. Heterociclii, datorită structurii lor, pot acționa atât ca donori, cât și ca acceptori de protoni.

Obiectivul principal al studiului a fost acela de a **înțelege, a evalua și a „manipula” proprietățile fizico-chimice ale materialelor pe bază de celuloză și compuși heterociclici cu azot**, în funcție de capacitatea lor de transport a protonilor, pe baza corelării cu măsurătorile de conductivitate. În final s-a dorit **evaluarea posibilităților practice de implementare a compozitelor pe bază de celuloză și compuși N - heterociclici ca membrane electrolitice polimerice conductoare de protoni în pilele de combustie**. Realizarea acestor obiective implică parcurgerea mai multor etape preliminare:

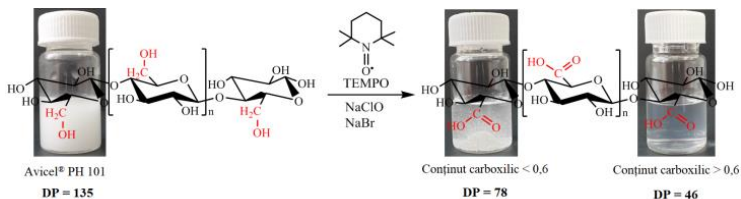
1. **prepararea matricei celulozice bogate în grupări funcționale carboxilice** prin reacția de oxidare selectivă cu TEMPO;
2. **prepararea compozitelor pe bază de 6-carboxiceluloză și compuși heterociclici**.

Pentru început am considerat că, un derivat celulozic care să posede grupări funcționale capabile să furnizeze suplimentar protoni prin disociere (cum ar fi grupările carboxilice) ar asigura valori ale conductivității protonice mai ridicate, putând fi folosit sub formă de membrane în pilele de combustie. Pentru realizarea acestui deziderat am considerat că o matrice de celuloză oxidată selectiv (număr cât mai ridicat de grupări carboxilice) ar putea avea proprietăți superioare față de celuloza nativă. Această presupunere a fost confirmată prin studii de modelare moleculară (**Figura 38**) realizate utilizând ca receptori celuloza (**Figura 38a**) și celuloza oxidată (**Figura 38b**), iar ca ligand 1-hidroxibenzotriazolul.

Reacția de oxidare este o metodă frecvent adoptată pentru funcționalizarea unității elementare de anhidroglucoză din celuloză datorită selectivității sale, randamentelor ridicate și procedurii simple. **Oxidarea celulozei** în prezența sistemului TEMPO/NaClO/NaBr (**Figura 39**) se desfășoară selectiv la atomul de carbon din poziția 6, obținându-se 6-carboxiceluloza (**OxC**).



**Figura 38.** Interațiunea dintre tetrameri (receptori) pe bază de celuloză și 1-hidroxibenzotriazol (ligand)



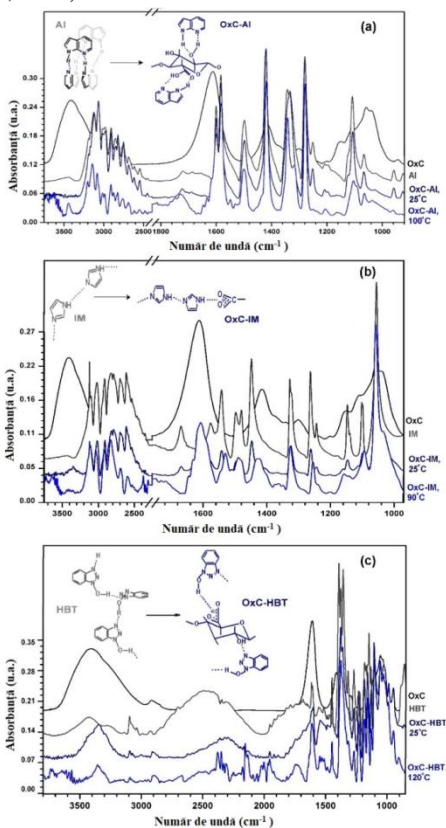
**Figura 39.** Schema reacției de oxidare a celulozei în prezența sistemului TEMPO/NaClO/NaBr

Pentru a putea avea o imagine cât mai cuprinzătoare asupra fenomenelor care concură la realizarea proceselor de conductivitate protonică în membranele electrolitice, am luat în studiu, pe lângă imidazol (**IM**), compus des utilizat în astfel de aplicații, și alte două specii heterociclice, și anume 1-hidroxibenzotriazolul (**HBT**) și 7-azaindolul (**AI**).

Celuloza oxidată (**OxC**) solubilă în apă preparată a fost utilizată a fost utilizată pentru doparea cu diferite tipuri de compuși N - heterociclici (**IM**, **AI**, **HBT**).

O primă evaluare a interacțiunilor care apar între matricea celulozică și compușii heterociclici utilizați a fost posibilă prin investigarea **spectrelor FT-IR** ale celulozei oxidate, **OxC**, ale celor trei compuși mici moleculari, **AI**, **IM**, **HBT** și ale compozitelor hibride rezultate, **OxC-AI** (a), **OxC-IM** (b), **OxC-HBT** (c). Spectrele ATR-FT-IR au fost înregistrate atât la temperatura camerei, cât și la temperatură ridicată, aproape de punctul de topire a compusului N - heterociclic (**Figura 40**). O caracteristică comună a spectrelor înregistrate pentru fiecare dintre cele trei compozite este reprezentată de grupul de benzi din intervalul spectral cuprins între 3200 - 2200  $\text{cm}^{-1}$ , care apare ca urmare a suprapunerii vibrațiilor de întindere a legăturilor  $\nu(\text{N}\cdots\text{OH})$  și  $\nu(\text{NH}\cdots\text{N})$  apărute între diferite structuri prin legături de hidrogen. Forma benzii  $\nu(\text{NH}\cdots\text{N})$  din **AI** și **IM** este păstrată în spectrele **OxC-AI** și **OxC-IM**, ceea ce sugerează că unele dintre moleculele heterociclicurilor se află încă în organizarea lor cristalină nativă: lanțuri liniare infinite în **IM** [40] și unități ciclice tetramerice în **AI** [41]. Pe baza acestor considerente, se poate presupune că există o fracțiune de tetrameri și dimeri ai **AI** care nu interacționează cu **OxC**, formând clustere individualizate prin legături de hidrogen, având doar o mișcare locală (izolată) a protonilor.

În spectrele **OxC** (**Figura 40c**), banda largă  $\nu(\text{OH}\cdots\text{N})$  observată la 2445  $\text{cm}^{-1}$  din **HBT** a fost deplasată spre numere de undă mai mici, la 2310  $\text{cm}^{-1}$  și un „continuum” spectral apare între 1900 - 800  $\text{cm}^{-1}$  (**Figura 40a**). Acest „continuum” indică faptul că **OxC** și moleculele individuale de **HBT** sunt legate puternic între ele prin legături de hidrogen intermoleculare specifice, cu lungime redusă, atât neutre, cât și ionice, care interacționează cu alte structuri învecinate. Apariția acestor rețele extinse a fost posibilă datorită prezenței moleculelor de apă reziduală. Datorită mișcării foarte rapide a protonilor din legăturile de hidrogen, aceste rețele sunt platforme adecvate care potențază conductivitatea protonică.

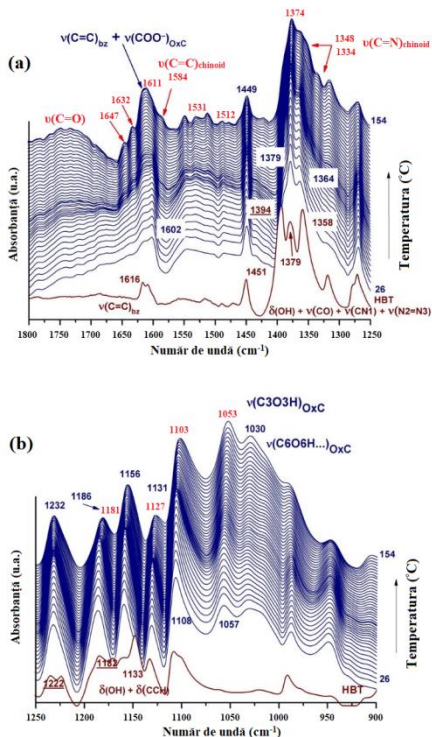


**Figura 40.** Spectrele ATR-FT-IR ale **AI** (a), **IM** (b), și **HBT**(c), în comparație cu spectrele celulozei oxidate (**OxC**) și a amestecurilor componente ale acestora la temperatura camerei și aproape de punctul de topire a compușilor N-heterociclici

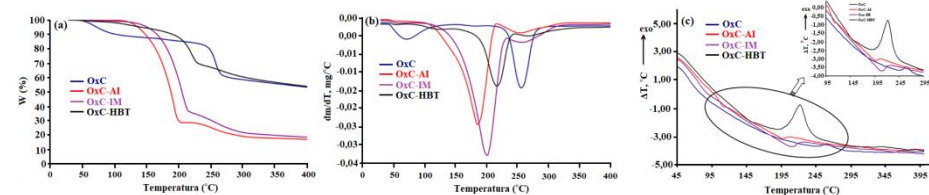
În **Figura 41** sunt prezentate modificările spectrale induse de creșterea temperaturii pentru proba **OxC-HBT**, urmărite în două regiuni: 1800 - 1250  $\text{cm}^{-1}$  (a) și 1250 - 900  $\text{cm}^{-1}$  (b). Temperatura probelor a fost variată de la 25 la 120 - 160  $^{\circ}\text{C}$  (dincolo de punctul de topire al N-bazei). Comportamentul dependent de temperatură al benzii  $\nu(\text{NH}\cdots\text{N})/\nu(\text{OH}\cdots)$ , a cărui dinamică începe de fapt după îndepărtarea apei reziduale ( $\approx 60 - 70$   $^{\circ}\text{C}$ ), prezintă o tendință opusă în **OxC-IM** și **OxC-HBT**. În **Figura 41**, culoarea **albastră** indică poziția inițială a benzii **OxC-HBT**, iar cea **roșie** indică apariția noii benzi de absorbție.

Principalele proprietăți termice obținute din interpretarea curbelor termogravimetrice din **Figura 42** sunt prezentate în **Tabelul 3**.

Analizând datele termogravimetrice prezentate în **Tabelul 3** pentru proba dopată cu 1-hidroxibenzotriazol (**OxC-HBT**), se poate observa îndepărtarea în primele două etape a apei absorbite și de asemenea în a treia etapă, ruperea legăturilor de hidrogen formate între dopant (**HBT**) și celuloza oxidată, proces urmat în final de descompunerea matricei de celuloză (etapa a patra). Conform datelor de literatură, descompunerea **HBT** este însoțită de un proces exoterm care are loc în a treia etapă în intervalul de temperatură cuprins între 195 - 228  $^{\circ}\text{C}$  (**Figura 42c**). Subirs-Funosas și colaboratorii săi au raportat pentru descompunerea termică a **HBT**  $T_{\text{onset}} = 190$   $^{\circ}\text{C}$  [42].



**Figura 41.** Spectrele ATR-FT-IR ale probei **OxC-HBT**



**Figura 42.** Analiza termogravimetrică (TG, (a)), analiza termogravimetrică derivată (DTG, (b)) și curbele termice diferențiale (DTA, (c)) pentru probele investigate

**Spectrele dielectrice** ale probelor au fost înregistrate de-a lungul a două trepte de încălzire și a unei trepte de răcire intermediară (**Figura 43**).

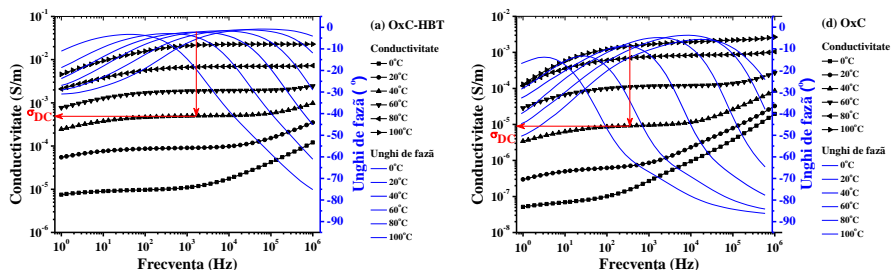
Compușii heterociclici care conțin azot sunt substanțe recomandate pentru membranele electrolitice polimerice, având o conductivitate protonică superioară la temperaturi intermediare și mari, în condiții de umiditate scăzută (condiții anhidre). Conductivitatea este atribuită în principal migrării protonilor între atomii de azot ai moleculelor heterociclice. Mai

mult, structurile care conțin legături de hidrogen îmbunătățesc conductivitatea protonică. Valorile numerice ale conductivității  $\sigma_{DC}$  obținute la diferite temperaturi sunt prezentate în **Tabelul 4**. Se observă că proba hibridă **OxC-HBT** prezintă cele mai mari valori ale conductivității la temperaturi scăzute sau ridicate, întrucât moleculele heterociclice conțin suplimentar încă un atom de azot.

**Tabelul 3.** Proprietățile termice ale probelor investigate.

Probă	Etapă	$T_{onset}$	$T_{peak}$	$T_{endset}$	W%	Reziduu	Proprietățile DTA
OxC	I	53	71	93	11,63	54,03	Endoterm
	II	158	181	204	4,16		Endoterm
	III	248	257	269	30,18		Exoterm
OxC-AI	I	128	187	200	72,51	17,30	Endoterm
	II	230	253	309	10,19		Exoterm
OxC-IM	I	160	201	215	64,69	18,82	Endoterm
	II	215	258	302	16,49		Exoterm
OxC-HBT	I	42	53	102	1,84	54,03	Endoterm
	II	102	124	195	8,76		Endoterm
	III	195	217	228	21,53		Exoterm
	IV	256	267	348	13,84		Exoterm

**unde:**  $T_{onset}$  - temperatura la care începe procesul de degradare;  
 $T_{endset}$  - temperatura la care se încheie procesul de degradare;  
 $T_{peak}$  - temperatura la care viteza de degradare atinge valoarea maximă;  
W% - procent de pierdere de masă în fiecare etapă;  
**reziduu** - cantitatea de probă degradată, care rămâne la temperatura mai mare de 400 °C.



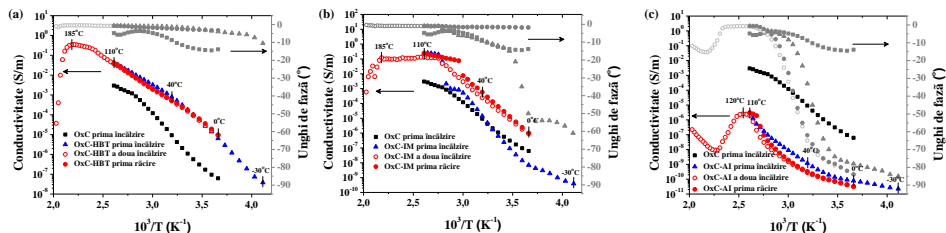
**Figura 43.** Dependența conductivității de frecvență și a unghiului de fază la temperaturile selectate pentru compozițiile hibride OxC-HBT (a) și OxC (d)

**Tabelul 4.** Valorile conductivității ( $\sigma_{DC}$ ) și ale energiei de activare ( $E\sigma$ ) pentru probele investigate.

Proba	$\sigma_{DC}$ (S/m)			$E\sigma$ (eV)
	25 °C	100 °C	150 °C	0 - 85 °C
OxC-HBT	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-1}$	0,67
OxC-IM	$3,4 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-1}$	1,09
OxC-AI	-	$2 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-8}$	1,02
OxC	$1,1 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-3}$	-	-



Evoluția conductivității în funcție de temperatură pentru probele studiate este prezentată în **Figura 44**. Datele dielectrice au fost determinate de-a lungul a două cicluri de încălzire, în timp ce pentru celuloza oxidată s-a aplicat un singur ciclu de încălzire între 0 și 110 °C. Este lesne de observat creșterea liniară a conductivității probei **OxC-HBT** cu temperatura, în special datorită prezenței moleculelor de apă care acționează ca specii conductoare. În acest interval de temperatură, conductivitatea **OxC-HBT** prezintă valori cu aproximativ două ordine de mărime mai mari decât cele ale celulozei oxidate, deoarece asociatele **OxC-HBT** conțin molecule heterociclice suplimentare capabile să faciliteze migrarea protonului între diferite situri active.



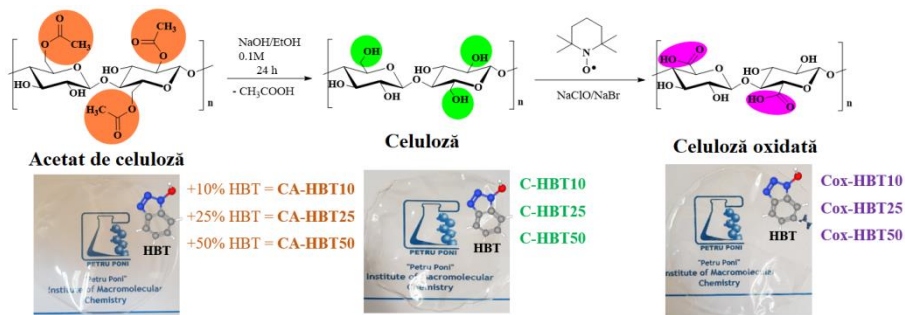
**Figura 44.** Dependența de temperatură a conductivității și a unghiului de fază la frecvența de 1 Hz pentru compozițiile hibride OxC-HBT (a), OxC-IM (b) și OxC-AI (c)

## 7.2 Modelarea chimică a suprafețelor celulozice pentru prepararea de membrane conductoare de protoni

Motivați de rezultatele foarte bune obținute în urma studiului efectuat prin spectroscopie dielectrică a probelor hibride, în special pentru proba pe bază de celuloză oxidată și 1-hidroxibenzotriazol, în cadrul acestui studiu am urmărit să aducem o contribuție semnificativă și o mai bună înțelegere a comportamentului conductivității protonilor în diferite matrice pe bază de celuloză (acetat de celuloză, celuloză și celuloză oxidată). Realizarea acestui obiectiv implică parcurgerea mai multor etape:

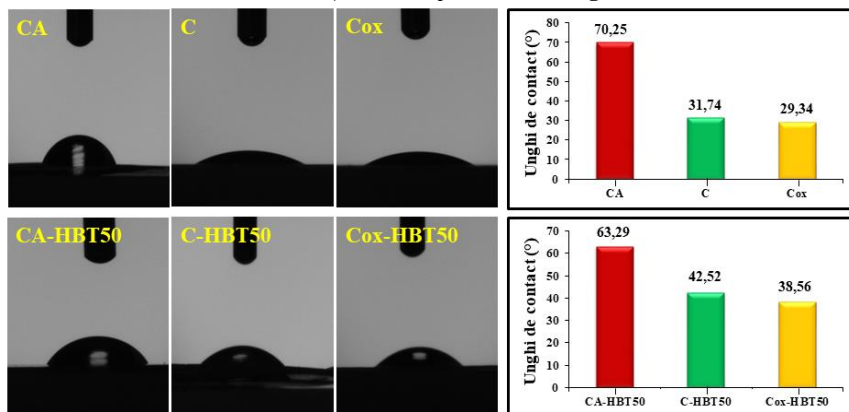
1. **prepararea matricei polimerice plecând de la un derivat celulozic (acetatul de celuloză)** pentru încorporarea compușilor N - heterociclici (în diferite rapoarte);
2. **prepararea matricei polimerice pe bază de celuloză regenerată;**
3. **prepararea matricei polimerice pe bază de celuloză oxidată;**
4. **testarea potențialului aplicativ ca membrane conductoare de protoni în pilele de combustie.**

În cadrul acestui studiu, pentru a obține materiale care să poată fi utilizate ca materiale conductoare de protoni am folosit **acetatul de celuloză**, și **1-hidroxibenzotriazolul (HBT)**. Am preparat patru membrane pe bază de acetat de celuloză, o membrana martor de acetat de celuloză și trei membrane cu conținut diferit de **HBT** (10%, 25% și 50%). Cele patru membrane au fost deacetilate prin imersarea lor în soluție alcoolică de NaOH, 0,05 M, obținându-se membrane de **celuloză regenerată** (**Figura 45** - prima etapă). În etapa următoare, probele de celuloză regenerată au fost oxidate prin reacția de oxidare cu radicalul TEMPO [37,38]. Această reacție are loc pe suprafața membranei și implică conversia selectivă a grupărilor hidroxilice primare din structura celulozei, în grupări carboxilice (**Figura 45** - etapa a doua). În **Figura 45** poate fi observat aspectul membranelor preparate, acestea fiind transparente și uniforme.



**Figura 45.** Schema de conversie a acetatului de celuloză în celuloză și respectiv celuloză oxidată și aspectul vizual al membranelor hibride preparate utilizând diferite suporturi celulozice și HBT

**Unghiul de contact** a fost determinat pentru toate filmele investigate, exprimat ca medie a 10 măsurători, iar valorile obținute sunt prezentate în **Figura 46**.



**Figura 46.** Fotografii ale suprafețelor filmelor investigate și reprezentarea grafică a valorilor unghiului de contact pentru probele investigate

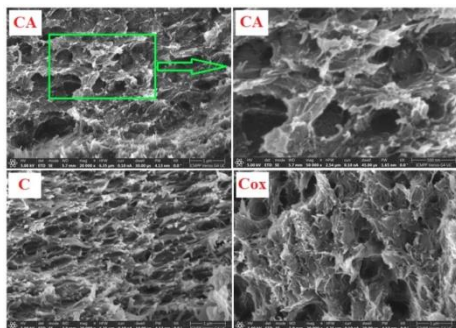
În studiul de față valorile unghiului de contact obținute pentru toate probele investigate (**Figura 50** - partea dreaptă) se regăsesc în intervalul  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ . Aceste valori indică un comportament **hidrofil** al suprafeței membranelor.

Membranele pe bază de derivați celulozici și HBT au fost de asemenea caracterizate din punct de vedere al **capacității de umflare** (**Figura 47**) prin măsurători de absorbție a apei. Evaluarea gradului maxim de umețcare atins după 24 de ore a permis evaluarea capacității de umflare a membranelor obținute.

Se observă faptul că toate membranele analizate prezintă o capacitate ridicată de retenție a apei, gradul maxim de umflare fiind atins în primele **8 - 10 minute**. Umflarea are loc practic instantaneu, determinată fără îndoială de caracterul hidrofil al membranelor. Totodată, valorile gradului maxim de umflare sunt cuprinse în domeniul 112 - 330%, în funcție de compoziția filmului.

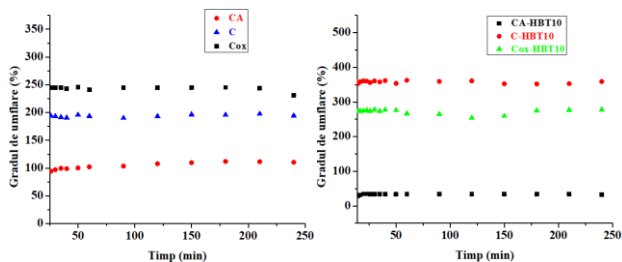
Rezultate obținute în acest studiu sunt în concordanță și se corelează foarte bine cu rezultatele obținute la determinarea proprietăților de **hidrofilie/hidrofobie** ale membranelor.

În **Figura 48** sunt prezentate **imaginile SEM** în secțiune transversală. Membrana de acetat de celuloză are o structură poroasă, având dimensiunea porilor cuprinsă între 300 nm și 2 μm. După cum era de așteptat, tratamentele chimice efectuate pe suprafața membranelor de acetat de celuloză (**reacția de deacetilare** pentru prepararea celulozei regenerată și **reacția de oxidare** pentru prepararea celulozei oxidate), nu afectează morfologia în secțiune transversală, păstrându-se morfologia poroasă pentru probele **C** și **Cox**. Porozitatea membranelor este păstrată și după încorporarea compusului heterociclic în diferite cantități. Totodată nu se observă formarea de agregate, probele având o compoziție omogenă.



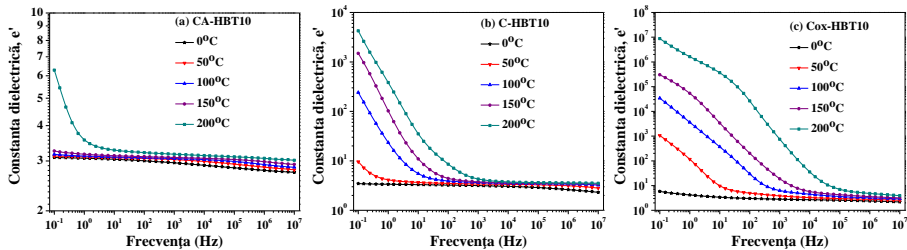
**Figura 48.** Imaginile SEM ale membranelor selectate înregistrate în secțiune transversală pentru acetat de celuloză (CA), celuloză regenerată (C) și celuloză oxidată (Cox)

activitatea dipolară intrinsecă a probelor poate fi recuperată (o reducere ușoară a  $\epsilon'$  odată cu creșterea frecvenței, precum și o creștere modestă a amplitudinii sale la temperaturi mai ridicate).



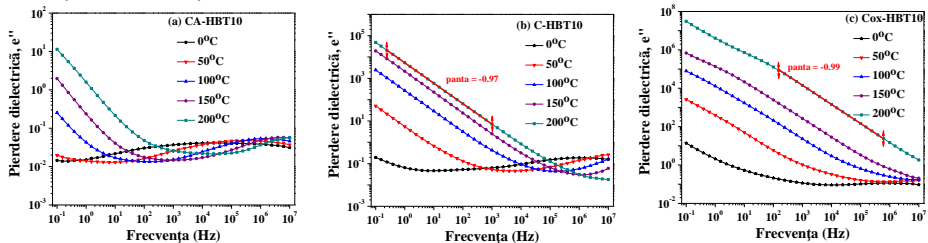
**Figura 47.** Variația în timp a gradului de umflare pentru probele investigate

**Figura 49** prezintă evoluția **constantei dielectrice,  $\epsilon'$** , în funcție de frecvență și temperatură (în intervalul cuprins între 0 °C și 200 °C). Constanta dielectrică a probei **CA-HBT10** prezintă o magnitudine mică, observându-se o ușoară scădere a acestei valori odată cu creșterea frecvenței și a temperaturii (**Figura 49a**). Analizând izotermele prezentate în **Figura 49**, se observă că proba **Cox-HBT10** prezintă o magnitudine crescută, inclusiv la frecvențe mari comparativ cu proba **C-HBT10**. La frecvențe mari, acest efect este diminuat, iar



**Figura 49.** Reprezentarea grafică a izotermelor constantei dielectrice funcție de frecvență la diferite temperaturi pentru (a) CA-HBT10, (b) C-HBT10 și (c) Cox-HBT10

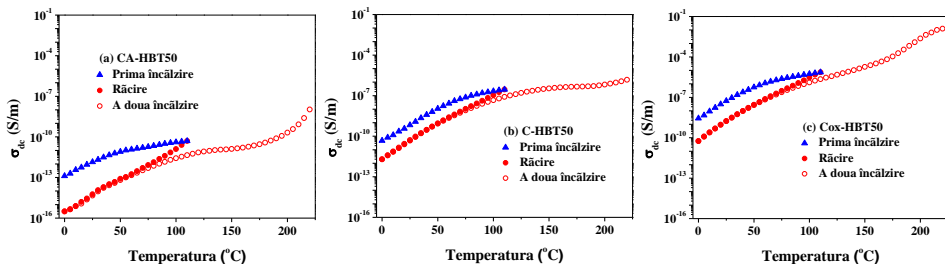
Evoluția pierderii dielectrice,  $\epsilon''$ , în funcție de frecvență prin baiearea temperaturii pentru membranele care încorporează 10% HBT este prezentată detaliat în **Figura 50**. Se observă o creștere semnificativă a valorilor  $\epsilon''$  pentru probele C-HBT10 și Cox-HBT10 în comparație cu valorile pierderii dielectrice pentru proba CA-HBT10 și o scădere treptată odată cu creșterea frecvenței.



**Figura 50.** Pierderile dielectrice funcție de frecvență la diferite temperaturi pentru probele (a) CA-HBT10, (b) C-HBT10 și (c) Cox-HBT10. În Figurile (b) și (c), pentru temperatura de 200 °C scăderea uniformă a valorii lui  $\epsilon''$  odată cu creșterea frecvenței a fost evaluată cu ajutorul unei funcții liniare, iar valorile pantei au fost indicate pe grafic

A fost realizat și studiul comportamentului conductivității în curent continuu  $\sigma_{DC}$  în intervalul de temperatură cuprins între 0 - 220 °C pentru membranele care încorporează 50% HBT. După cum poate fi observat din **Figura 51**, valoarea conductivității  $\sigma_{DC}$  a membranelor oxidate înregistrată la primul ciclu de temperatură este mai mare decât cea pentru ciclul al doilea de încălzire. Acest lucru era de așteptat datorită îndepărtării conținutului de apă (umiditate) din membranele pe bază de celuloză. Valorile scăzute ale conductivității în timpul celui de-al doilea ciclu de încălzire sugerează faptul că conductivitatea intrinsecă a membranelor uscate este asigurată în general de transportul protonilor de-a lungul moleculelor heterociclice care conțin azot [43,44] (conductivitatea este asigurată de proprietățile intrinseci ale materialului, nu de umiditatea atmosferică). Se poate observa că diferența de conductivitate între primul și al doilea ciclu de încălzire este mai mare pentru proba de celuloză oxidată maror, decât cea a membranelor care conțin HBT. Pe de altă parte, foarte interesant este faptul că, conductivitatea probelor crește treptat odată cu creșterea temperaturii, demonstrând astfel stabilitatea electrică a membranelor. În studiul de față, toate tipurile de materiale preparate, de la membrane pe bază de acetat de celuloză, la cele pe bază de celuloză regenerată și respectiv celuloză oxidată, cu conținut de 1-hidroxibenzotriazol, au prezentat stabilitate electrică până la temperatura de 220 °C.

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



**Figura 51.** Dependența conductivității electrice de temperatură pentru probele (a) CA-HBT50, (b) C-HBT50, (c) Cox-HBT50. Pentru comparație, a fost selectat un interval de conductivitate similar pentru scala Oy

## 8. CONCLUZII GENERALE

În urma lucrărilor experimentale efectuate și prezentate pe parcursul acestei teze de doctorat, se pot detașa unele concluzii generale, prezentate mai jos, concluzii care converg cu tărie către formarea unei aprecieri care nu lasă urmă de îndoială, aceea că celuloza, ca resursă naturală, abundentă, biocompatibilă și biodegradabilă reprezintă un adevărat izvor de creație în mâinile și mintea cercetătorilor, în încercarea de a descoperi și produce materialele viitorului.

### Materiale celulozice care înglobează nanotuburi de carbon

O primă abordare în acest domeniu a fost posibilă prin utilizarea fibrelor celulozice de tip vâscoză, oxidate selectiv la atomul de carbon din poziția 6, utilizând protocolul TEMPO/NaClO/NaBr, ca suport pentru atașarea nanotuburilor de carbon. Grupările carboxilice introduse au rol de centru de legare, sau imobilizare a nanotuburilor. Comparativ cu materialele hibride care utilizează vâscoză neoxidată, în cazul materialelor sintetizate de noi, am determinat valori de ecranare a radiațiilor electromagnetice superioare, cca 70 - 80 dB la frecvențe industriale de 50 - 55 Hz. Aceste date sugerează că astfel de materiale au toate șansele să poată fi utilizate ca **scuturi de radiații electromagnetice**, în special **în câmpurile electrice cu frecvență industrială**.

A doua abordare în domeniul materialelor hibride celuloză-nanotuburi de carbon a reprezentat-o realizarea unui nou protocol bazat pe reacții chimice de funcționalizare a ambelor componente. Astfel, celuloza (sub formă de fibre tip vâscoză) a fost modificată chimic cu scopul introducerii grupărilor de tip aldehydă. Nanotuburile de carbon, la rândul lor au fost modificate chimic cu scopul de a introduce grupări de tip amino, prin formarea intermediară a structurilor de tip carboxilic. După etapa de funcționalizare chimică a fost posibilă atașarea mai robustă și eficientă a nanotuburilor de carbon pe suprafața fibrelor, datorită unei posibile reacții chimice între grupările  $\text{NH}_2$  și CHO. Materialele nou create au demonstrat proprietăți semiconductoare, cu o rezistență minimă la contact de  $10^{-4}$  MΩ pe întreg intervalul de frecvență studiat, în timp ce valorile mobilității cu efect de câmp au fost de  $1,01 \text{ cm}^2/\text{V} \times \text{s}$  și  $0,14 \text{ cm}^2/\text{V} \times \text{s}$  în intervalul de frecvențe cuprins între  $10^{-1}$  -  $10^6$  Hz. Datorită acestor valori, dar și a faptului că materialele sintetizate pe bază de fibre sunt foarte rezistente și flexibile, acestea pot fi cu ușurință introduse în **aplicații de fabricare a tranzistorilor și diodelor flexibile, a senzorilor și actuatorilor, a panourilor fotovoltaice și a ecranelor flexibile**.

## **Materiale pe bază de derivați celulozici și nanoparticule de CeO<sub>2</sub> pentru aplicații în fotocataliză și filtrarea radiațiilor ultraviolete**

O altă direcție de cercetare abordată în cadrul tezei de doctorat a fost obținerea de filme polimerice pe bază de acetat de celuloză și nanoparticule de oxid de ceriu (comerciale și sintetizate în laborator) funcționalizate cu 3-aminopropil(dietoxi)metilsilan, cu aplicabilitate pentru fotocataliză. S-au sintetizat în laborator două tipuri de nanoparticule de oxid de ceriu (**C1**, **C2**) printr-o metodă relativ simplă de precipitare folosind ca precursor azotatul de ceriu. Următoarea etapă a studiului a constat în funcționalizarea cu 3-aminopropil(dietoxi)metilsilan atât a nanoparticulelor comerciale, cât și a celor sintetizate în laborator și a condus la obținerea a trei tipuri de nanoparticule de oxid de ceriu funcționalizate (**CeO<sub>2</sub>-APDMS**, **C1-F** și **C2-F**). Cele cinci tipuri de nanoparticule de oxid de ceriu au fost utilizate pentru prepararea filmelor, variind concentrația acestora în raport cu matricea polimerică (acetat de celuloză).

Spectrele de fluorescență ale probelor **C1**, **C2**, **C1-F** și **C2-F** au confirmat faptul că nanoparticulele de oxid de ceriu **C2** respectiv **C2-F** prezintă o disponibilitate mai mare de locuri vacante de oxigen care acționează ca centre de recombinare radiativă pentru purtătorii de sarcină, acesta reprezentând un avantaj pentru performanța fotocatalitică a materialelor.

S-au realizat studii în vederea testării activității fotocatalitice a filmelor de acetat de celuloză și nanoparticule de CeO<sub>2</sub> comerciale funcționalizate, iar acestea nu au prezentat activitate fotocatalitică. Datorită acestor rezultate, filmele care încorporează nanoparticule comerciale sunt materiale care pot fi utilizate cu succes în **ambalaje alimentare** sau **folii anti-reflexie**.

Pentru filmele pe bază de acetat de celuloză și nanoparticule de CeO<sub>2</sub> sintetizate în laborator și ulterior funcționalizate cu 3-aminopropil(dietoxi)metilsilan am demonstrat eficiența lor ca fotocatalizatori pentru fotodegradarea sub iradiere UV a diverșilor poluanți, cum ar fi: metiloranj, roșu de Congo și 4-nitrofenol, obținând rezultate promițătoare pentru ultimii doi compuși. Cea mai bună eficiență fotocatalitică a fost observată pentru filmul care încorporează 5% nanoparticule **C2-F**.

Studiile au fost urmate de variația matricei polimerice, utilizând nanoparticulele de oxid de ceriu cu cea mai bună activitate fotocatalitică. Obiectivul nostru a fost să obținem filme de celuloză oxidată plecând de la acetat de celuloză, cu formarea intermediară a filmelor de celuloză regenerată. Experimentele privind fototransformarea 4-nitrofenolului, în prezența celulozei oxidate care încorporează nanoparticule de oxid de ceriu, au demonstrat că acesta este complet convertit în 4-aminofenol, datorită caracterul ionizabil al grupărilor -COOH, care favorizează conversia directă a 4-NPh în 4-Aph, fără formarea de produși secundari.

## **Materiale pe bază de celuloză pentru prepararea membranelor electrolitice polimerice în pilele de combustie**

Penultimul studiu prezentat în această teză de doctorat a avut ca obiectiv obținerea printr-o metodă simplă și eficientă, a unor materiale cu proprietăți conductoare prin oxidarea selectivă a grupărilor hidroxilice primare din structura celulozei la grupări carboxilice, obținând celuloza oxidată (**OxC**) și ulterior doparea acesteia cu diferite tipuri de materiale heterociclice (**HBT**, **IM**, **AI**). Interacțiunile complexe dintre matricea polimerică (abundentă în -COOH și -OH) și dopantul N - heterociclic cu masă moleculară mică, care conține în structură atomi de azot și legături duble, creează o condiție favorabilă pentru obținerea materialelor propuse. De asemenea, acest capitol oferă informații valoroase cu privire la mecanismele și forțele motrice responsabile de obținerea materialelor adecvate pentru aplicații în pile de combustie și, propune explicații plauzibile pentru sursa conductivității protonice în astfel de sisteme. Materialele obținute sunt atractive pentru **pilele de combustie**, în special datorită conductivității ridicate a

protonilor a membranelor hibride și a proprietăților mecanice îmbunătățite datorită utilizării unei matrice celulozice.

Ultimul studiu prezintă prepararea și caracterizarea a trei tipuri de membrane polimerice, utilizate ca matrice suport pentru încorporarea în diferite rapoarte a compușilor N-heterociclici. Matricea polimerică utilizată în studiu a fost pe bază de celuloză (acetat de celuloză, celuloză și celuloză oxidată prin intermediul sistemului de oxidare TEMPO/NaClO/NaBr), iar compusul mic molecular a fost HBT, utilizat ca și dopant și selectat datorită rezultatelor foarte bune ale valorii conductivității obținute în studiul anterior. Membranele preparate au fost caracterizate din punct de vedere spectral și morfologic și totodată s-au realizat măsurători ale unghiului de contact, precum și studiul gradului maxim de umflare a acestora. Însă, un aspect foarte interesant poate fi observat din măsurătorile dielectrice, unde din reprezentarea grafică  $M''(f)$  pentru proba **CA-HBT10**, se observă o creștere în intensitate a picului atribuit conductivității, la temperatura de 200 °C, în timp ce spectrele pentru proba de celuloză, respectiv pentru proba oxidată, sunt dominate de un semnal intens caracteristic  $\sigma_{DC}$  chiar de la temperatura de 50 °C sau 0 °C. Mai mult decât atât, se observă că semnalul dielectric  $\sigma_{DC}$  poate fi descris printr-o scădere liniară a  $\epsilon'$  și  $\epsilon''$  la frecvențe mai mari, concomitent cu un pic dielectric intens observat în reprezentarea grafică a modulului electric  $M''$ . Valoarea  $\sigma_{DC}$  pentru acetatul de celuloză este mai mică decât cea a celulozei și a celulozei oxidate, indicând pentru cele din urmă condiții mai favorabile pentru migrarea protonilor prin membrana polimerică. Concluzionând, cele mai mari valori ale  $\sigma_{DC}$  sunt obținute pentru membranele de celuloză oxidată, indicând faptul că anionii carboxilat pot fi implicați la **proiectarea membranelor pe bază de celuloză ca PEM pentru aplicații cu pile de combustie**.

---

## ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

---

### Lucrări publicate în reviste științifice cotate ISI (rezultate incluse în teză)

1. **Madalina E. Culica**, Andreea L. Chibac-Scutaru, Tamilselvan Mohan, Sergiu Coseri. Cellulose-based biogenic supports, remarkably friendly biomaterials for proteins and biomolecules. *Biosensors and Bioelectronics*, **2021**, 182, 113170 (FI = **10,62**)
2. Violeta Melinte, Andreea L. Chibac-Scutaru, **Madalina E. Culica**, Sergiu Coseri. Mineralization versus photoreduction of 4-nitrophenol under the influence of surface functionalized CeO<sub>2</sub> nanoparticles, hosted by versatile cellulose supports. *Applied Surface Science*, **2021**, 565, 150494 (FI = **6,707**)
3. **Madalina E. Culica**, Andreea L. Chibac-Scutaru, Violeta Melinte, Sergiu Coseri. Cellulose acetate incorporating organically functionalized CeO<sub>2</sub> NPs: efficient materials for UV filtering applications. *Materials*, **2020**, 13, 2955 (FI = **3,623**)
4. **Madalina E. Culica**, Mihaela Avadanei, Raluca I. Baron, Andreea L. Chibac-Scutaru, Mihai Asandulesa, Gabriela Biliuta, Gabriela Lisa, Sergiu Coseri. The source of conductivity and proton dynamics study in TEMPO-oxidized cellulose doped with various heterocyclic molecules. *Cellulose*, **2020**, 27, 8585–8604 (FI = **5,044**)
5. **Madalina E. Culica**, Gabriela Biliuta, Razvan Rotaru, Gabriela Lisa, Raluca I. Baron, Sergiu Coseri. New electromagnetic shielding materials based on viscose-carbon nanotubes composites. *Polymer Engineering and Science*, **2019**, 59, 1499-1506 (FI = **2,428**)

### Lucrări științifice în curs de publicare (rezultate incluse în teză)

1. **Madalina E. Culica**, Razvan Rotaru, Dana Bejan, Sergiu Coseri. Covalent linkage of carbon nanotubes onto cellulosic fabrics via Schiff Base reaction, and their conductive behavior, **trimisă spre publicare**

### Lucrări publicate în reviste științifice cotate ISI (rezultate care nu sunt incluse în teză)

1. Raluca I. Baron, **Madalina E. Culica**, Gabriela Biliuta, Maria Bercea, Simona Gherman, Daniela Zavastin, Lacramioara Ochiuz, Mihaela Avadanei, Sergiu Coseri. Physical hydrogels of oxidized polysaccharides and poly(Vinyl Alcohol) for wound dressing applications. *Materials*, **2019**, 12, 1569 (**FI = 3,623**)
2. **Madalina E. Culica**, Kornela Kasperczyk, Raluca I. Baron, Gabriela Biliuta, Ana M. Macsim, Andrada Lazea-Stoyanova, Beata Orłinska, Sergiu Coseri. Recyclable polymer-supported N-Hydroxyphthalimide catalysts for selective oxidation of pullulan. *Materials*, **2019**, 12, 3585 (**FI = 3,623**)

### Comunicări în cadrul unor conferințe naționale și internaționale

1. Mihai Asandulesa, **Madalina E. Culica**, S. Coseri. Dielectric spectroscopy investigation of novel hybrid composites obtained from cellulose derivatives doped with 1-Hydroxybenzotriazole. *13<sup>th</sup> International Conference on Physics of Advanced Materials*, Sant Feliu de Guixols, Spain, 24 - 30 September, **2021**
2. **Madalina E. Culica**, Andreea L. Chibac-Scutaru, Violeta Melinte, Sergiu Coseri. Cellulose - derived matrices for functionalized CeO<sub>2</sub> nanoparticles immobilization, and their photocatalytic behavior. *Bucharest Polymer Conference, 2<sup>nd</sup> Edition*, University Politehnica of Bucharest, Romania, 10 - 11 June **2021**
3. Andreea L. Chibac-Scutaru, Violeta Melinte, **Madalina E. Culica**, Sergiu Coseri. Versatility of cellulosic matrix used for immobilization of synthesized CeO<sub>2</sub> nanoparticles in tailoring the photocatalytic properties of hybrid composites. *The 3<sup>rd</sup> International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications*, Romania, June 28 - 29, **2021**
4. **Madalina E. Culica**, Andreea Chibac-Scutaru, Violeta Melinte, Sergiu Coseri. Novel support based on renewable resources doped with cerium oxide nanoparticles with technical applications. *SICHEM 2020 - International Symposium of Chemical Engineering and Materials*, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, Bucharest, Romania, September 17 - 18, **2020**
5. Andreea Chibac-Scutaru, Violeta Melinte, **Madalina E. Culica**, Sergiu Coseri. Synthesis, organic functionalization and immobilization of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in cellulose matrix. Evaluation of their photocatalytic efficiency. *SICHEM 2020 - International Symposium of Chemical Engineering and Materials*, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, Bucharest, Romania, September 17 - 18, **2020**
6. **Madalina E. Culica**, Andreea L. Chibac-Scutaru, Violeta Melinte, Sergiu Coseri. Stabilization of cerium oxide nanoparticles by natural derived polymeric matrices. *Sesiunea de comunicări științifice a tinerilor cercetători - Poartă deschisă spre viitor, MacroYouth*, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași, Romania, 19 noiembrie, **2020**
7. **Madalina E. Culica**, Raluca I. Baron, Gabriela Biliuta, Sergiu Coseri. Polymer-supported N-hydroxyphthalimide as catalyst for naturally occurring biopolymers. *SICHEM 2018 - International Symposium of Chemical Engineering and Materials*,



Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, Bucharest, Romania, September 6 - 7, **2018**

8. Raluca I. Baron, Gabriela Biliuta, **Madalina E. Culica**, Sergiu Coseri. A new catalytic system for greener oxidation of cellulose. *SICHEM 2018 - International Symposium of Chemical Engineering and Materials*, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, Bucharest, Romania, September 6 - 7, **2018**

### Postere prezentate în cadrul unor conferințe naționale și internaționale

1. Raluca I. Baron, **Madalina E. Culica**, G. Biliuta, S. Coseri. Synthesis and characterization of hydrogels with wound dressing properties. *Congresul Internațional - Pregătim viitorul promovând excelența*, Universitatea „Apollonia” Iași, România, 27 februarie - 1 martie, **2020**
2. **Madalina E. Culica**, Raluca I. Baron, Gabriela Biliuta, Sergiu Coseri. Recyclable catalysts based on N-hydroxyphthalimide for selective oxidation of polysaccharides. *International Conference “Achievements and Perspectives of Modern Chemistry”*, Institute of Chemistry Chemical Society of the Republic of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova, October 9 - 11, **2019**
3. Raluca I. Baron, **Madalina E. Culica**, Gabriela Biliuta, Maria Bercea, Sergiu Coseri. Selective oxidized polysaccharides for hydrogels preparation with wound dressing properties. *International Conference “Achievements and Perspectives of Modern Chemistry”*, Institute of Chemistry Chemical Society of the Republic of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova, October 9 - 11, **2019**
4. **Madalina E. Culica**, Raluca-I. Baron, Gabriela Biliuta, Sergiu Coseri. New heterogeneous system for selective oxidation of various polysaccharides. *A XXXV-a Conferința Națională de Chimie*, Calimanesti-Caciulata, Valcea, Romania, 2 - 5 Octombrie, **2018**
5. Raluca I. Baron, Gabriela Biliuta, **Madalina E. Culica**, Sergiu Coseri. Hidrogeluri cu proprietati de „auto-vindecare” din resurse regenerabile. *A XXXV-a Conferința Națională de Chimie*, Calimanesti-Caciulata, Valcea, Romania, 2 - 5 Octombrie, **2018**
6. **Madalina E. Culica**, Raluca Ioana Baron, Gabriela Biliuta, Sergiu Coseri. Oxidation of polysaccharides using NHPI-based catalysts. *IasiCHEM 2018*, Faculty of Chemistry Conference, Iasi, Romania, 25 - 26 October, **2018**
7. Raluca I. Baron, Maria Bercea, Gabriela Biliuta, **Madalina E. Culica**, Sergiu Coseri. Composite materials based on poly (vinyl alcohol) cross-linked with cellulosic derivatives. *IasiCHEM 2018*, Faculty of Chemistry Conference, Iasi Romania, 25 - 26 October, **2018**
8. Dana Bejan, Gheorghita Zbancioc, Dorina Amariucăi-Mantu, **Madalina E. Culica**, Ionel Mangalagiu, Costel Moldoveanu. Anion metathesis used to obtain new ionic liquids with imidazole skeleton. *IasiChem 2017*, Faculty of Chemistry Conference, Iași, România, 26 - 28 October, **2017**

### Proiecte de cercetare (membru în echipă)

1. Asistent de cercetare în cadrul proiectului „Ingineria materiilor prime naturale: biointerfete pe baza de celuloza pentru detectia de proteine”, PN-III-P4-ID-PCE-2016-0349
2. Asistent de cercetare în cadrul proiectului „Sensor de mare sensibilitate din resurse naturale”, PN-III-P2-2.1-PED-2019-0169

3. Asistent de cercetare în cadrul proiectului „Noi compozite hibride pe bază de biopolimeri cu nanoparticule de CeO<sub>2</sub>: un pas înainte către materiale fotocatalitice durabile și competitive”, PN-III-P1-I.1-TE-2019-1245
4. Asistent de cercetare în cadrul proiectului „Extinderea limitelor spre fabricarea de membrane conductoare de protoni superioare, pentru celule de combustie”, PN-III-P4-ID-PCE-2020-0476

---

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

---

- (1) Pacaphol, K.; Aht-Ong, D., **2017**. *Preparation of hemp nano fibers from agricultural waste by mechanical de fibrillation in water*. Journal of Cleaner Production 142, pp. 1283–1295. doi:10.1016/j.jclepro.2016.09.008.
- (2) Guerriero, P.; Piegari, L.; Rizzo, R.; Daliotto, S., **2017**. *Mismatch based diagnosis of PV fields relying on monitored string currents*. International Journal of Photoenergy 2017, pp. 1–10.
- (3) Puttaswamy, M.; Srinikethan, G.; Shetty, V.K., **2017**. *Biocomposite composed of PVA reinforced with cellulose microfiber isolated from biofuel industrial dissipate: Jatropha Curcus L . Seed Shell*. Journal of Environmental Chemical Engineering 5, pp. 1990–1997. doi:10.1016/j.jece.2017.04.004.
- (4) Zhou, Y.; Wang, S.; Lou, H.; Fan, P., **2018**. *Chemical constituents of hemp (Cannabis Sativa L .) seed with potential anti- neuroinflammatory activity*. Phytochemistry Letters 23, pp. 57–61. doi:10.1016/j.phytol.2017.11.013.
- (5) de Nooy, A.E.J.; Besemer, A.C.; van Bekkum, H., **1994**. *Highly selective TEMPO mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 113, pp. 165–166. doi:10.1002/recl.19941130307.
- (6) Goldstein, S.; Samuni, A., **2007**. *Kinetics and mechanism of peroxy radical reactions with nitroxides*. Journal of Physical Chemistry A 111, pp. 1066–1072.
- (7) Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H., **2011**. *TEMPO-oxidized cellulose nanofiber*. Nanoscale 3, pp. 71–85. doi:10.1039/c0nr00583e.
- (8) Khenblouche, A.; Bechki, D.; Gouamid, M.; Charradi, K.; Segni, L.; Hadjadj, M.; Boughali, S., **2019**. *Extraction and characterization of cellulose microfibrils from Retama raetam stems*. Polimeros 29, pp. 1–8. doi:10.1590/0104-1428.05218.
- (9) Li, L.; Fan, T.; Hu, R.; Liu, Y.; Lu, M., **2017**. *Surface micro-dissolution process for embedding carbon nanotubes on cotton fabric as a conductive textile*. Cellulose 24, pp. 1121–1128. doi:10.1007/s10570-016-1160-2.
- (10) Khodaei, M.; Ebrahimian Pirbazari, A.; Talebizadeh, A., **2017**. *Fabrication and characterization of cellulose/CNT nanocomposite papers*. Cellulose Chemistry and Technology 51, pp. 703–709.
- (11) Biliuta, G.; Coseri, S., **2016**. *Magnetic Cellulosic materials based on TEMPO-oxidized viscose fibers*. Cellulose 23, pp. 3407–3415. doi:10.1007/s10570-016-1082-z.
- (12) Coseri, S., **2017**. *Cellulose: To Depolymeriz or not to?*. Biotechnology Advances 35, pp. 251–266. doi:10.1016/j.biotechadv.2017.01.002.
- (13) Iijima, S., **1991**. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature 354, pp. 56–58.
- (14) Ibrahim, K.S., **2013**. *Carbon Nanotubes-properties and applications: A review*. Carbon letters 14, pp. 131–144. doi:10.5714/cl.2013.14.3.131.
- (15) Brigandi, P.J.; Cogen, J.M.; Reffner, J.R.; Wolf, C.A.; Pearson, R.A., **2017**. *Influence of carbon black and carbon nanotubes on the conductivity, morphology, and rheology of conductive ternary polymer blends*. Polymer Engineering and Science 57, pp. 1329–1339. doi:10.1002/pen.
- (16) Thomas, S.; George, S.C.; Thomas, S., **2017**. *Evaluation of mechanical, thermal, electrical, and transport properties of MWCNT-filled NR/NBR blend composites*. Polymer Engineering and Science 58, pp. 961–973. doi:10.1002/pen.
- (17) Kumar, A.; Alegaonkar, P.S., **2015**. *Impressive transmission mode electromagnetic interference shielding parameters of graphene-like nanocarbon/polyurethane nanocomposites for short range tracking countermeasures*. ACS Applied Materials and Interfaces 7, pp. 14833–14842. doi:10.1021/acsami.5b03122.
- (18) Mishra, K.; Bastola, K.P.; Singh, R.P.; Vaidyanathan, R., **2019**. *Effect of graphene oxide on the interlaminar fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites*. Polymer Engineering and Science 59, pp. 1199–1208. doi:10.1002/pen.25100.
- (19) Rotaru, R.; Peptu, C.; Harabagiu, V., **2016**. *Viscose-barium titanate composites for electromagnetic shielding*. Cellulose Chemistry and Technology 50, pp. 621–628. .
- (20) Feldman, Y.; Puzenko, A.; Ryabov, Y., **2005**. *Dielectric relaxation phenomena in complex materials*; Vol. 133; ISBN 9780471790266.
- (21) Melvin, G.J.H.; Ni, Q.-Q.; Natsuki, T., **2014**. *Electromagnetic wave absorption properties of barium titanate/carbon nanotube hybrid nanocomposites*. journal of Alloys and Compounds 615, pp. 84–90.

- doi:10.1016/j.jallcom.2014.06.191.
- (22) Kremer, F.; Schönhals, A., **2003**. *Broadband dielectric spectroscopy*. Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 35, pp. XXI, 729. doi:10.1016/b978-0-12-823518-8.00001-3.
  - (23) Imai, M.; Akiyama, K.; Tanaka, T.; Sano, E., **2010**. *Highly strong and conductive carbon nanotube/cellulose composite paper*. Composites Science and Technology 70, pp. 1564–1570. doi:10.1016/j.compscitech.2010.05.023.
  - (24) Kim, J.H.; Yun, S.; Ko, H.U.; Kim, J., **2013**. *A flexible paper transistor made with aligned single-walled carbon nanotube bonded cellulose composite*. Current Applied Physics 13, pp. 897–901. doi:10.1016/j.cap.2013.01.036.
  - (25) Kim, J.; Yun, S.; Ounaies, Z., **2006**. *Discovery of cellulose as a smart material*. Macromolecules 39, pp. 4202–4206. doi:10.1021/ma060261e.
  - (26) Nikolic, T.; Kostic, M.; Praskalo, J.; Pejic, B.; Petronijevic, Z.; Skundric, P., **2010**. *Sodium periodate oxidized cotton yarn as carrier for immobilization of trypsin*. Carbohydrate Polymers 82, pp. 976–981. doi:10.1016/j.carbpol.2010.06.028.
  - (27) Nikolic, T.; Milanovic, J.; Kramar, A.; Petronijevic, Z.; Milenkovic, L.; Kostic, M., **2014**. *Preparation of cellulose fibers with biological activity by immobilization of trypsin on periodate oxidized viscose fibers*. Cellulose 21, pp. 1369–1380. doi:10.1007/s10570-014-0171-0.
  - (28) Culica, M.E.; Biliuta, G.; Rotaru, R.; Lisa, G.; Baron, R.I.; Coseri, S., **2019**. *New electromagnetic shielding materials based on viscose-carbon nanotubes composites*. Polymer Engineering and Science 59, pp. 1–8. doi:10.1002/pen.25149.
  - (29) Ji, P.; Zhang, J.; Chen, F.; Anpo, M., **2009**. *Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO<sub>2</sub> under visible light irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental 85, pp. 148–154. doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.004.
  - (30) Yang, W.; Wang, X.; Song, S.; Zhang, H., **2019**. *Syntheses and applications of noble-metal-free CeO<sub>2</sub>-based mixed-oxide nanocatalysts*. Chem 5, pp. 1743–1774. doi:10.1016/j.chempr.2019.04.009.
  - (31) Choudhary, S.; Sahu, K.; Bisht, A.; Singhal, R.; Mohapatra, S., **2020**. *Template-free and surfactant-free synthesis of CeO<sub>2</sub> nanodisks with enhanced photocatalytic activity*. Applied Surface Science 503, pp. 144102. doi:10.1016/j.apsusc.2019.144102.
  - (32) Wang, G.; Mu, Q.; Chen, T.; Wang, Y., **2010**. *Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by a facile method at room temperature*. Journal of Alloys and Compounds 493, pp. 202–207. doi:10.1016/j.jallcom.2009.12.053.
  - (33) Khan, M.M.; Ansari, S.A.; Pradhan, D.; Han, D.H.; Lee, J.; Cho, M.H., **2014**. *Defect-induced band gap narrowed CeO<sub>2</sub> nanostructures for visible light activities*. Industrial and Engineering Chemistry Research 53, pp. 9754–9763. doi:10.1021/ie500986n.
  - (34) Salama, A.; Mohamed, A.; Aboamra, N.M.; Osman, T.; Khattab, A., **2018**. *Characterization and mechanical properties of cellulose acetate/carbon nanotube composite nanofibers*. Advances in Polymer Technology 37, pp. 2446–2451. doi:10.1002/adv.21919.
  - (35) Tian, F.; Decker, E.A.; Goddard, J.M., **2013**. *Controlling lipid oxidation of food by active packaging technologies*. Food and Function 4, pp. 669–680. doi:10.1039/c3fo30360h.
  - (36) Rodríguez, K.; Gatenholm, P.; Rennecker, S., **2012**. *Electrospinning cellulosic nanofibers for biomedical applications: Structure and in vitro biocompatibility*. Cellulose 19, pp. 1583–1598. doi:10.1007/s10570-012-9734-0.
  - (37) De Nooy, A.E.J.; Besemer, A.C.; Van Bekkum, H., **1996**. *On the use of stable organic nitroxyl radicals for the oxidation of primary and secondary alcohols*. Synthesis-Stuttgart 10, 1153–1174.
  - (38) Adam, W.; Saha-mo, C.R.; Ganeshpura, P.A., **2001**. *Synthetic applications of nonmetal catalysts for homogeneous oxidations*. Chemical Reviews 101, pp. 3499–3548.
  - (39) Coseri, S.; Biliuta, G., **2012**. *Bromide-free oxidizing system for carboxylic moiety formation in cellulose chain*. Carbohydrate Polymers 90, pp. 1415–1419. doi:10.1016/j.carbpol.2012.07.009.
  - (40) Craven, B.Y.B.M.; McMullan, R.K.; Bell, J.D.; Freeman, H.C., **1977**. *The crystal structure of imidazole by neutron diffraction at 20 °C and -150 ° C*. Acta Crystallographica B33, pp. 2585–2589.
  - (41) Dufour, P.; Dartiguenave, Y.; Dartiguenave, M.; Dufour, N.; Lebus, A.-M.; Bélanger-Gariépy, F.; Beauchamp, A.L., **1990**. *Crystal structures of 7-azaindole, an unusual hydrogen-bonded tetramer, and of two of its methylmercury(II) complexes*. Canadian Journal of Chemistry 68, pp. 193–201. doi:10.1139/v90-025.
  - (42) Subiros-Funosas, R.; Prohens, R.; Barbas, R.; El-Faham, A.; Albericio, F., **2009**. *Oxyima: an efficient additive for peptide synthesis to replace the benzotriazole-based HOBt and HOAt with a lower risk of explosion*. Chem. Eur. J. 15, pp. 9394–9403. doi:10.1002/chem.200900614.
  - (43) Smolarkiewicz, I.; Rachocki, A.; Pogorzelec-Glasser, K.; Pankiewicz, R.; Ławniczak, P.; Łapiński, A.; Jarek, M.; Tritt-Goe, J., **2015**. *Proton-Conducting microcrystalline cellulose doped with imidazole. Thermal and electrical properties*. Electrochimica Acta 155, pp. 38–44. doi:10.1016/j.electacta.2014.11.205.
  - (44) Culica, M.E.; Avadanei, M.; Baron, R.I.; Chibac-Scutaru, A.L.; Asandulesa, M.; Biliuta, G.; Lisa, G.; Coseri, S., **2020**. *The source of conductivity and proton dynamics study in TEMPO-oxidized cellulose doped with various heterocyclic molecules*. Cellulose 27, pp. 8585–8604. doi:10.1007/s10570-020-03372-7.