



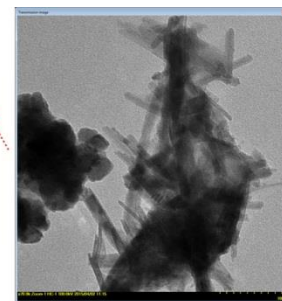
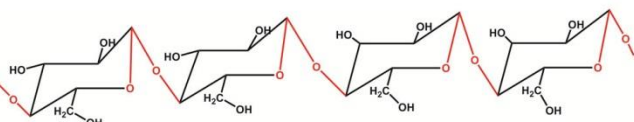
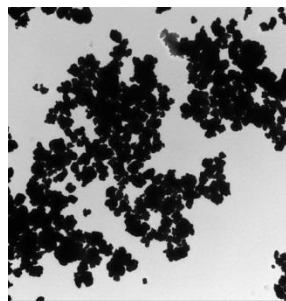
Romanian Academy

INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ  
"PETRU PONI" - IAȘI  
*Laboratorul de Polimeri Anorganici*



# Compozite polimerice feroelectrice și/sau feromagnetice

## Rezumatul tezei de doctorat



Conducător științific,  
Dr.ing. Valeria Harabagiu

Doctorand,  
Răzvan Rotaru

IAȘI-2016

**Academia Română**  
**Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași**

Nr. 5408 / 25 XI 2016

Doamnei/Domnului.....

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de **19 decembrie 2016**, ora **12:00**, în biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul: **„COMPOZITE POLIMERICE FEROELECTRICE ȘI SAU FEROMAGNETICE”**, autor: ing. Răzvan Rotaru, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

**PREȘEDINTE:** **Acad. Bogdan C. Simionescu**

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

**CONDUCĂTOR**

**ȘTIINȚIFIC:** **Dr Valeria Harabagiu**

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

**REFERENȚI:** **Prof. Dr. Geta David**

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași,  
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului

**Prof. Dr. Felicia D. Iacomi**

Universitatea Al. I. Cuza” din Iași,  
Facultatea de Fizică

**Dr. Liviu Săcărescu**

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

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



Director,

**Dr. Anton Airinei**

# CUPRINS

pagina

## STUDIUL DE LITERATURĂ

<b>Capitolul I. Stadiul actual al cercetărilor privind compozitele polimerice feroelectrice și feromagnetice</b>	10
<b>1.1. Introducere</b>	10
<b>1.2. Tipuri de materiale compozite polimerice</b>	11
1.2.1. Sisteme poroase impregnate cu polimeri	11
1.2.2. Compozite macroscopice	12
1.2.3. Polimeri șarjați	14
<b>1.3. Fenomenul de feroelectricitate, materiale feroelectrice</b>	18
1.3.1. Constanta dielectrică	18
1.3.2. Molecule polare și nepolare	20
1.3.3. Polarizația electrică, tipuri de polarizație	20
1.3.4. Permitivitatea dielectrică complexă	21
1.3.5. Feroelectricitatea, metode de determinare	22
1.3.6. Polimeri, compozite polimerice feroelectrice	27
1.3.7. Aplicații biomedicale ale materialelor feroelectrice	29
<b>1.4. Fenomenul de feromagnetism, materiale feromagnetice</b>	31
1.4.1. Definiția feromagnetismului	31
1.4.2. Clasificarea substanțelor din punct de vedere al magnetismului	34
1.4.3. Determinarea feromagnetismului	36
1.4.4. Polimeri, compozite polimerice feromagnetice	37
1.4.5. Aplicații biomedicale ale materialelor feromagnetice	41
<b>1.5. Ultrasunetele în chimie</b>	41
<b>1.6. Concluzii</b>	43
<b>Bibliografie partea I</b>	45

## OBIECTIVELE CERCETĂRII

## REZULTATE ORIGINALE

<b>Capitolul II. Materiale, aparatura, metode</b>	50
<b>2.1 Materialele utilizate</b>	50
<b>2.2. Aparatură</b>	50
<b>2.3. Metode</b>	52
<b>Capitolul III. Compozite polimerice feroelectrice</b>	55
<b>3.1. Titanat de bariu. Preparare și caracterizare</b>	55
3.1.1. Introducere	55
3.1.2. Sinteza titanatului de bariu in faza uscată	59
3.1.2.1. Influența condițiilor de reacție asupra gradului de transformare a reactanților	61
3.1.2.2. Structura si proprietățile titanatului de bariu	66
<b>3.2 Compozit polimeric feroelectric celuloză-titanat de bariu</b>	70
3.2.1. Introducere	70
3.2.2. Sinteza compozitelor celuloză-titanat de bariu	73
3.2.3. Structura compozitelor. Influența condițiilor de preparare asupra regiunilor cristaline ale celulozei	73
3.2.3.1. Studiu prin spectroscopie FTIR	74
3.2.3.2. Analiza prin difracție de raze X	79
3.2.3.3. Morfologia celulozei și compozitelor C/BT	82
3.2.4. Proprietățile dielectrice ale celulozei și compozitelor C/BT	84
3.2.4.1. Permitivitatea dielectrică	84
3.2.4.2. Rezistența la străpungere dielectrică	86
<b>3.3 Compozit polimeric feroelectric vâscoză-titanat de bariu</b>	88
3.3.1. Introducere	88
3.3.2. Prepararea compozitelor vâscoză-titanat de bariu ( $V_s$ -BT)	94
3.3.3. Structura vâscozei și a compozitului $V_s$ -BT analizată prin FTIR	95
3.3.4. Morfologia fibrelor de vâscoză și a compozitului $V_s$ -BT	96
3.3.5. Proprietățile dielectrice și de scut electromagnetic ale vâscozei și compozitelor cu titanat de bariu	97
3.3.6. Eficiența de eranare electromagnetică	99
<b>3.4 Concluzii</b>	100
<b>Capitolul IV. Compozite polimerice feromagnetice</b>	102

<b>4.1. Compozit feromagnetic maghemită (<math>\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3</math>)-goetită (<math>\alpha\text{-FeOOH}</math>) obținut prin ultrasonare</b>	102
4.1.1. Introducere	102
4.1.2. Sinteza compozitului maghemită-goetită	102
4.1.3. Influența condițiilor de preparare asupra structurii și morfologiei	106
4.1.3.1. Studiul de spectroscopie IR	107
4.1.3.2. Analiza de morfologie prin studiu SEM și TEM	109
4.1.4. Structura și proprietățile magnetice ale compozitului maghemită-goetită (M-G)	111
<b>4.2. Compozite feromagnetice bazate pe polizaharide. Preparare și caracterizare</b>	114
4.2.1. Introducere	114
4.2.2. Sinteza compozitelor polizaharid-maghemită-goetită	117
4.2.3. Structura compozitelor polizaharide feromagnetice	118
4.2.4. Morfologia compozitelor polizaharidice feromagnetice	123
4.2.5. Proprietăți termice ale compozitelor polizaharid-MG	125
4.2.6. Proprietățile magnetice ale compozitelor polizaharid-maghemită-goetită	127
<b>4.3. Compozit polimeric vâscoză-maghemită-goetită, sorbent de uleiuri de motor și hidrocarburi saturate</b>	131
4.3.1. Introducere	131
4.3.2. Hidrofobizarea vâscozei și a compozitelor $V_s$ -MG	134
4.3.3. Structura și proprietățile materialelor hidrofobizate	136
4.3.3.1. Structura compozitului $V_s$ -MG-PSi	136
4.3.3.2. Morfologia compozitului hidrofobizat	137
4.3.3.3. Proprietățile magnetice ale compozitului hidrofobizat	138
4.1.3.4. Proprietățile de suprafață ale materialelor hidrofobizate	140
4.3.4. Evaluarea capacității de sorbție/retenție de hidrocarburi și uleiuri de motor a compozitului hidrofobizat	141
<b>4.4 Concluzii</b>	146
<b>Bibiografie partea II</b>	148
<b>Concluzii generale</b>	159

## Introducere

Materialele feroelectrice și feromagnetice sunt de un interes crescând datorită spectrului larg al aplicațiilor, de la electronică și electrotehnică la medicină. Dintre acestea, compozitele polimerice prezintă certe avantaje legate de ușurința în realizarea de materiale cu proprietăți predefinite conform utilizărilor pentru care sunt destinate.

Scopul principal al lucrărilor efectuate în această teză constă în realizarea și studierea unor compozite polimerice bazate pe polizaharide (celuloză și celuloză regenerată-vâscoză) cu proprietăți feroelectrice și feromagnetice.

Teza este structurată în două părți (Studiu de literatură și Rezultate originale) și patru capitole.

Capitolul I (Stadiul actual al cercetărilor privind utilizarea materialelor compozite polimerice feroelectrice și feromagnetice) conține o scurtă prezentare a compozitelor polimerice, o trecere în revistă a fenomenelor de feroelectricitate și feromagnetism, câteva noțiuni ce se referă la ultrasunete și concluziile capitolului.

Capitolul II (Obiectivele cercetării, materiale, metode de lucru și de analiză) definesc obiectivele cercetării (generale și derivate), caracteristicile materialelor utilizate, aparatele și dispozitivele utilizate și prezintă metodele de preparare a intermediarilor și produselor finale.

Capitolul III (Compozite polimerice feroelectrice) descrie sinteza titanatului de bariu cu cristalizare tetragonală printr-o metodă originală, derivată din metoda în stare solidă și obținerea compozitelor polimerice celuloză-titanat de bariu, fibre de vâscoză-titanat de bariu, precum și investigarea unor posibile aplicații practice ale acestora: condensator de putere și material textil cu proprietăți de ecranare electrică.

Capitolul IV (Compozite polimerice feromagnetice) prezintă sinteza unui material feromagnetic maghemită-goetită, printr-o metodă originală și realizarea unor compozite polimerice bazate pe polizaharide cu acest precursor, de asemenea un studiu de aplicație practică ca sorbent de uleiuri de motor și hidrocarburi saturate pentru compozitul vâscoză-maghemită-goetită.

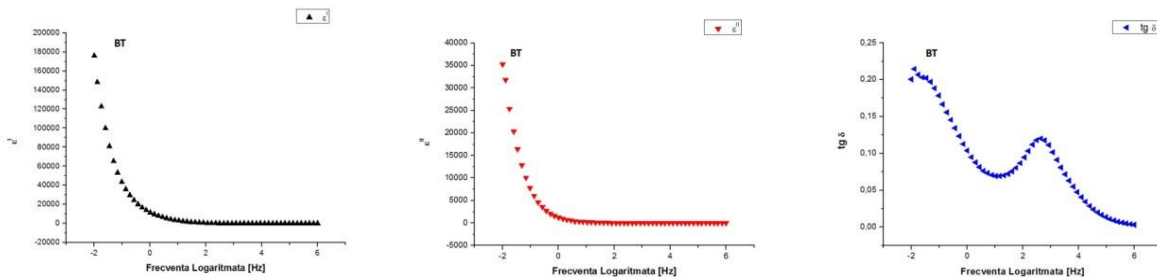
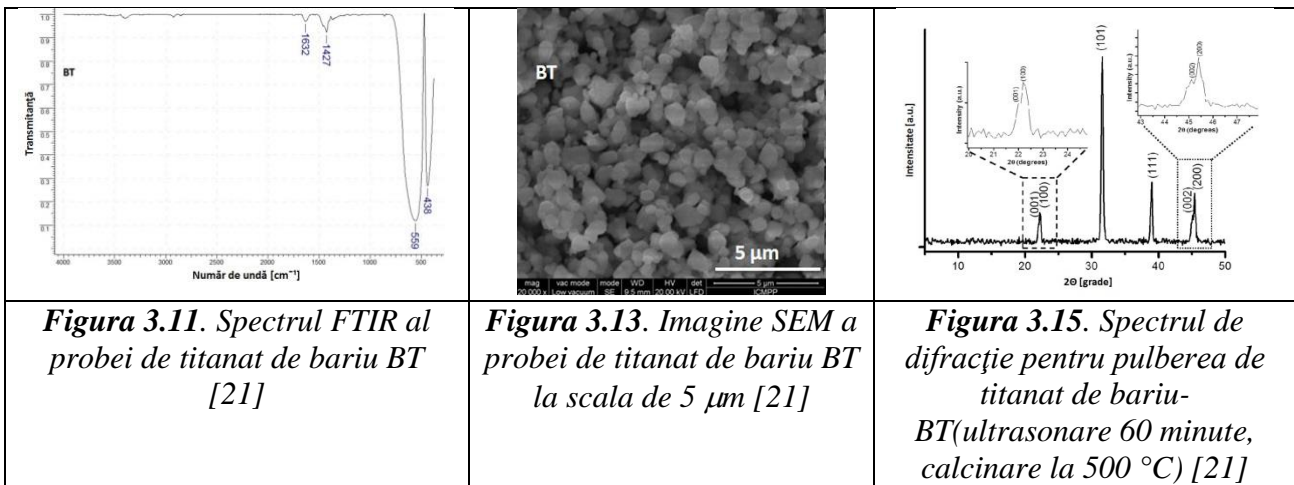
Cuprinsul, numerotarea figurilor, tabelelor și referințelor bibliografice este identică cu cea din teza de doctorat.

## Capitolul III. COMPOZITE POLIMERICE FEROELECTRICE

### 3.1. Titanat de bariu. Preparare și caracterizare

A fost elaborată o metodă originală de sinteză a titanatului de bariu prin reacție în stare solidă. Procedul care a presupus înlocuirea unor etape energointensive ce utilizează mori cu bile pentru mărunțire/amestecare și a etuvelor la vid pentru uscarea regasite în metodele clasice, cu procedee de ultrasonare, respectiv iradiere în câmp de microunde. S-au redus astfel atât duratele proceselor cât și temperatura tratamentului termic.

Titanatul de bariu obținut sub forma de particule aproximativ sferice (fig. 3.13) prezintă absorbții IR specifice (fig. 3.11) și este caracterizat de structură cristalină tetragonală (fig. 3.15) și proprietăți feroelectrice superioare (fig. 3.17-3.19), fiind potrivit ca precursor în obținerea de compozite pentru utilizare în industria elementelor electronice pasive, cu condiția nedepășirii temperaturii (punctului) Curie de 120 °C



**Figura 3.17-19.** Spectrul de dispersie ( $\epsilon'=f(\nu)$ )/absorbție ( $\epsilon''=f(\nu)$ ) și factorul de pierderi dielectrice ( $\text{tg}\delta=f(\nu)$ ,  $\text{tg}\delta=\epsilon''/\epsilon'$ ) al probei BT [21].

### 3.2. Compozit polimeric feroelectric celuloză-titanat de bariu

S-a urmărit obținerea unui compozit biodegradabil cu rezistență la străpungere dielectrică ridicată. În acest scop au fost variate condițiile de preparare (tab. 3.4) și s-au evidențiat următoarele aspecte:

- ultrasonarea conduce la o descreștere a indexului de cristalinitate a celulozei, regiunile cristaline fiind transformate în regiuni amorfe, undele sonice de frecvență mare (20 kHz) producând ruperi ale microfibrilor de celuloză (tab. 3.5);
- tratamentul termic în câmp electric determină creșterea indicelui total de cristalinitate (TCI), de la 1.2 la 2.0 pentru celuloză și de la 0.6 la 1.3 în cazul compozitului testat (tab. 3.5);
- constanta dielectrică la nivel de compozit crește prin dopare cu titanat de bariu (fig. 3.24, 3.25; tab. 3.9); tratamentul termic în câmp electric mărește de asemenea rezistența la străpungere dielectrică a celulozei; titanatul de bariu prezent în compozite reduce această capacitate (tab. 3.10);
- mărirea timpului de ultrasonare la sinteza compozitelor (de la 15 la 30 de minute) sau dublarea cantității de titanat de bariu micșorează și mai mult tensiunea electrică la care rezistă compozitul analizat (tab. 3.10);

Compozitele se pot utiliza în domeniul electronicii de putere (ca element pasiv de circuit: condensator de putere), unde se lucrează cu diferențe de potențial mari sau unde numărul ridicat de solicitări (anclășare-declanșare) poate conduce la străpungeri dielectrice, cel mai recomandat fiind compozitul cu un conținut mai mic de titanat de bariu și care a fost obținut la durate de ultrasonare coborâte.

**Tabelul 3.4. Condițiile de preparare a probelor de celuloză-titanat de bariu**

<b>Probă</b>	<b>w/w (C/B T)</b>	<b>Amplitudine [%]</b>	<b>Timp Ultrasonare [min]</b>	<b>Temperatur a maximă [°C]</b>	<b>Tratamen t termic în câmp electric*</b>
<b>C/BT<sub>a1</sub></b>	4/1	50%	15	85	nu
<b>C/BT<sub>a2</sub></b>	4/1	50%	30	93.9	nu
<b>C/BT<sub>a3</sub></b>	4/1	100%	15	94.5	nu
<b>C/BT<sub>b</sub></b>	3/2	50%	15	84.5	nu
<b>C/BT<sub>b,el</sub></b>	3/2	50%	15	84.5	da
<b>C<sub>el</sub></b>	-	-	-	-	da

$$LOI = I_{1431} / I_{897} \quad (3.3)$$

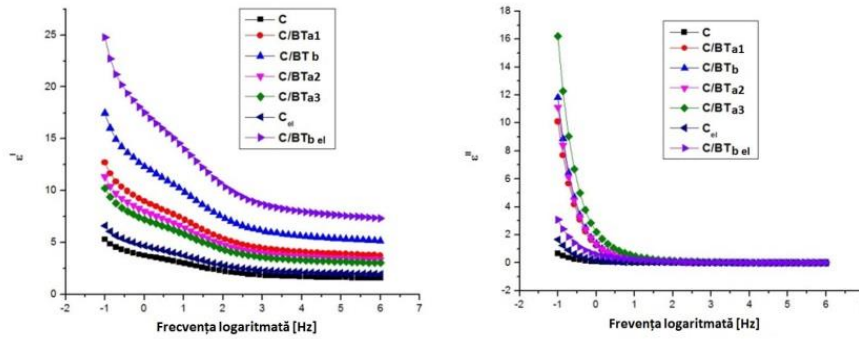
$$TCI = I_{1373} / I_{2900} \quad (3.4)$$

$$HBI = I_{3308} / I_{1330} \quad (3.5)$$

**Tabelul 3.6. Indicii LOI, TCI și HBI pentru C, C<sub>el</sub> și compozite**

<b>Probă</b>	<b>LOI</b>	<b>TCI</b>	<b>HBI</b>
<b>C</b>	1.9	1.2	2.3
<b>C<sub>el</sub></b>	1.0	2.0	1.7
<b>C/BT<sub>a1</sub></b>	3.9	0.6	5.1
<b>C/BT<sub>a2</sub></b>	5.0	0.8	7.9
<b>C/BT<sub>a3</sub></b>	3.7	0.8	5.4
<b>C/BT<sub>b</sub></b>	1.6	0.6	7.3
<b>C/BT<sub>b,el</sub></b>	1.6	1.3	1.6





**Figura 3.24-25.** Spectrele de dispersie ( $\epsilon' = f(\nu)$ )/absorbție ( $\epsilon'' = f(\nu)$ ) pentru celuloză, celuloză tratată în câmp electric și compozitele celuloză /titanat de bariu [R. Rotaru, Rezultate nepublicate].

**Tabelul 3.9.** Valorile lui  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  și ale pierderilor dielectrice  $\text{tg}\delta$  ( $\epsilon''/\epsilon'$ ) la frecvențe industriale

Probă	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\text{tg}\delta$
C	2.6	0.01	0.03
$C_{el}$	3.1	0.02	0.06
C/BT <sub>15</sub>	6.5	0.06	0.09
C/BT <sub>30</sub>	5.4	0.11	0.02
C/BT <sub>2x15</sub>	5.2	0.22	0.04
C/2BT <sub>15</sub>	9.8	0.09	0.09
C/2BT <sub>15 el</sub>	12.5	0.12	0.09

**Tabelul 3.10.** Valorile maxime ale tensiunii de străpungere

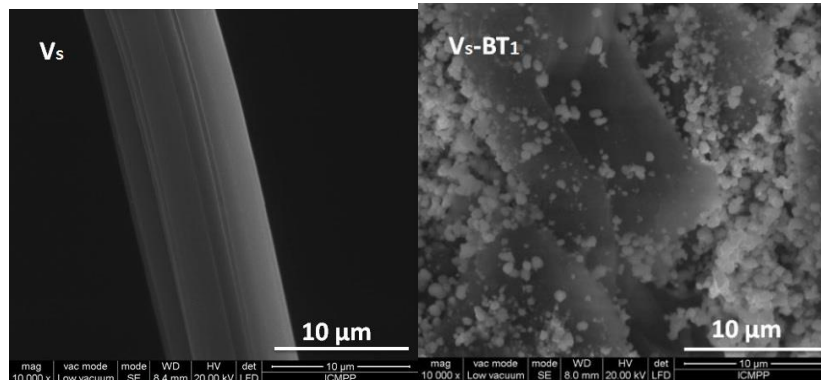
Probă	Tensiunea aplicată [V]	Grosime [ $\mu\text{m}$ ]	Tensiune de străpungere [V/ $\mu\text{m}$ ]
BT	600	420	1.4
C	3800	290	18.1
$C_{el}$	5100	240	21.3
C/BT <sub>a1</sub>	4000	225	17.7
C/BT <sub>a2</sub>	4600	505	9.1
C/BT <sub>a3</sub>	15800	1448	10.9
C/BT <sub>b</sub>	3600	400	9
C/BT <sub>b,el</sub>	3400	430	7.9

### 3.3. Compozit polimeric feroelectric vâscoză-titanat de bariu

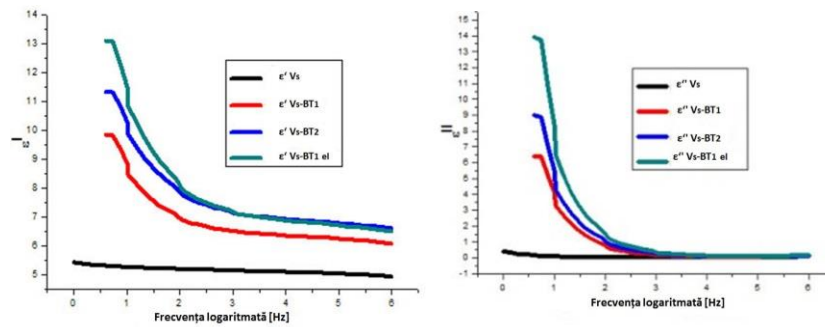
Compozitele fibre de vâscoză-titanat de bariu (fig. 3.31) obținute în diferite compoziții, potrivite pentru utilizări ca materiale absorbante pentru scuturi electromagnetice se caracterizează prin următoarele proprietăți:

- au constantă dielectrică mai mică decât a titanatului de bariu dar mai mare decât a precursorului polimeric (fig. 3.32, 3.33);

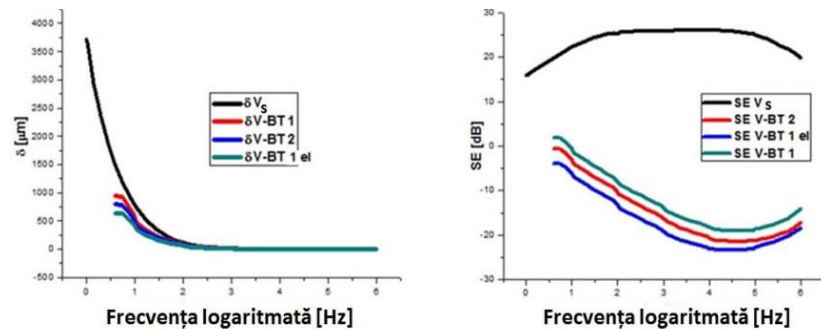
- adâncimea de penetrare a unor unde electromagnetice sau electrice ale unui câmp electromagnetic sau electric extern este mult mai mică la compozit decât la vâscoză, acesta putând fi folosit ca un scut electromagnetic cu absorbția radiației (fig. 3.34);



**Figura 3.31.** Micrografurile SEM pentru precursorul polimeric (vâscoza- $V$ ) și compozitul feroelectric ( $V$ -BT1) [68].



**Figura 3.32-33.** Spectrele de dispersie și absorbție pentru  $V$  și compozite ( $V$ -BT1,  $V$ -BT2,  $V$ -BT1 $_{el}$ ) [68].

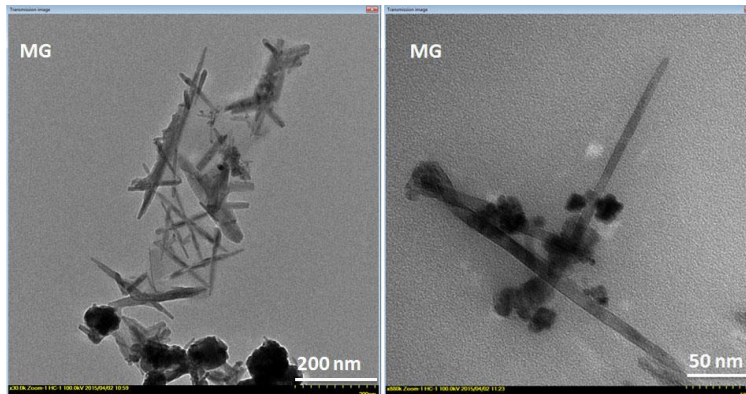
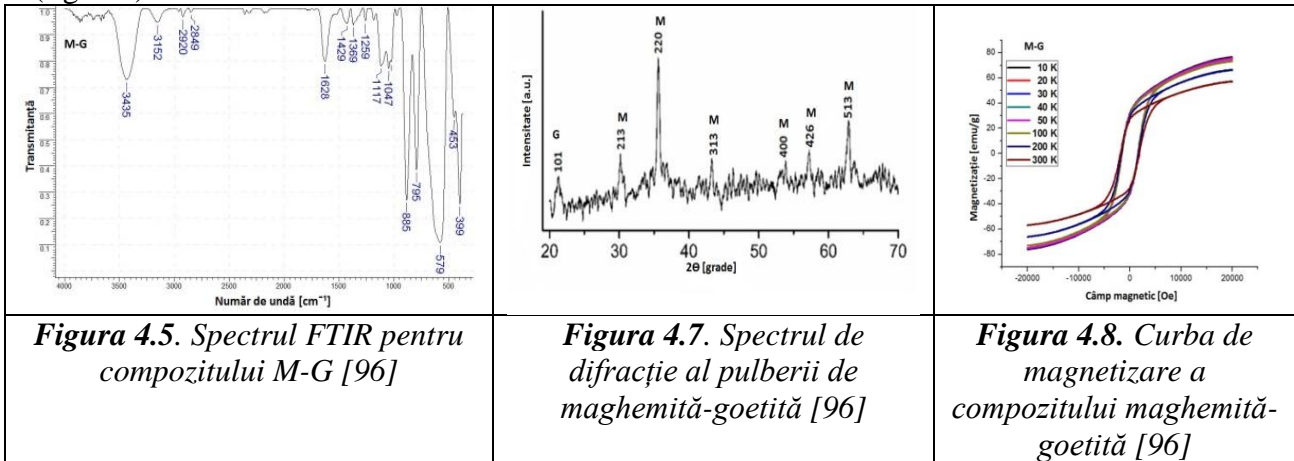


**Figura 3.34.** Adâncimea de penetrare și eficacitatea totală a scutului electromagnetic pentru  $V_s$  și compozite  $V_s$ -BT1,  $V_s$ -BT2,  $V_s$ -BT1 $_{el}$  [68].

## Capitolul IV. COMPOZITE POLIMERICE FEROMAGNETICE

### 4.1. Compozit feromagnetic maghemită ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) – goetită ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) obținut prin ultrasonare (M-G)

A fost propusă o metodă originală pentru sinteza simultană a maghemitei și goetitei prin ultrasonarea sulfatului de fier în mediu bazic. Analizele FTIR (fig. 4.5) și XRD (fig. 4.7) confirmă prezența maghemitei alături de goetită. Magnetizația de saturare a compozitului anorganic este de 56-76 emu/g (fig. 4.8). Analizele TEM indică dimensiuni nanometrice pentru particulele feromagnetice (structuri aciculare de goetită inconjurate de particule de maghemită) (fig. 4.6).

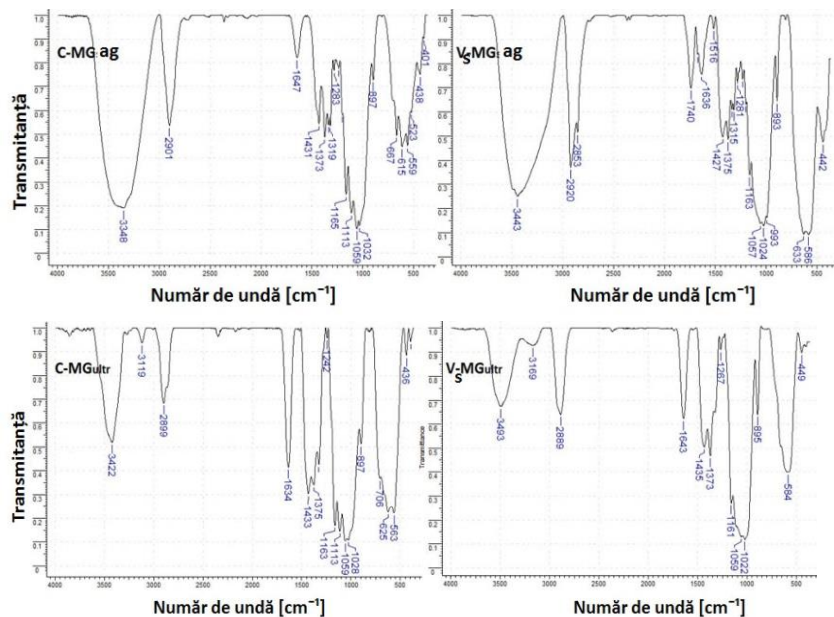


**Figura 4.6.** Imaginile TEM ale nanoparticulelor probei M-G [96].

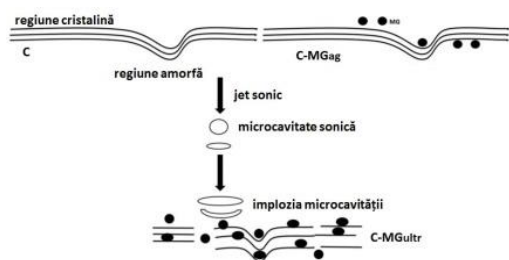
### 4.2 Compozite feromagnetice bazate pe polizaharide. Preparare și caracterizare

Compozitul feromagnetic goetită/maghemită descris în paragraful anterior a fost folosit pentru sinteza compozitelor polimerice feromagnetice în care matricea polimeră este constituită din celuloză micronizată (C) sau fibre neșesute de vâscoză (Vs). Ultrasonarea s-a dovedit o metodă de omogenizare mult mai bună față de agitare, dispersia materialului minoritar masic (nanoparticulele de maghemită-goetită) făcându-se uniform în masa polizaharidei. Prezența celor

doă componente în compozit a fost dovedită prin spectroscopie IR (fig. 4.12). S-a observat faptul că ultrasonarea conduce la modificarea cristalinității celulozei micronizate, undele sonice determinând ruperarea, indoirea, dezagregarea microfibrelor de celuloză. Particulele MG amplifică acest fenomen, acționând ca nanoproiectile (fig. 4.13).



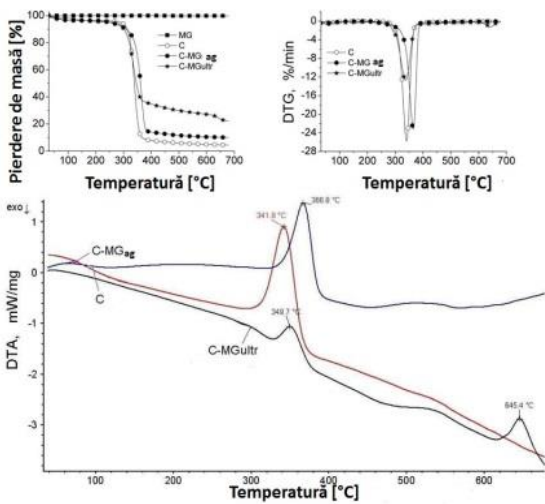
**Figura 4.12.** Spectrele FTIR pentru polizaharide și compozitele feromagnetice [R. Rotaru, Rezultate nepublicate].



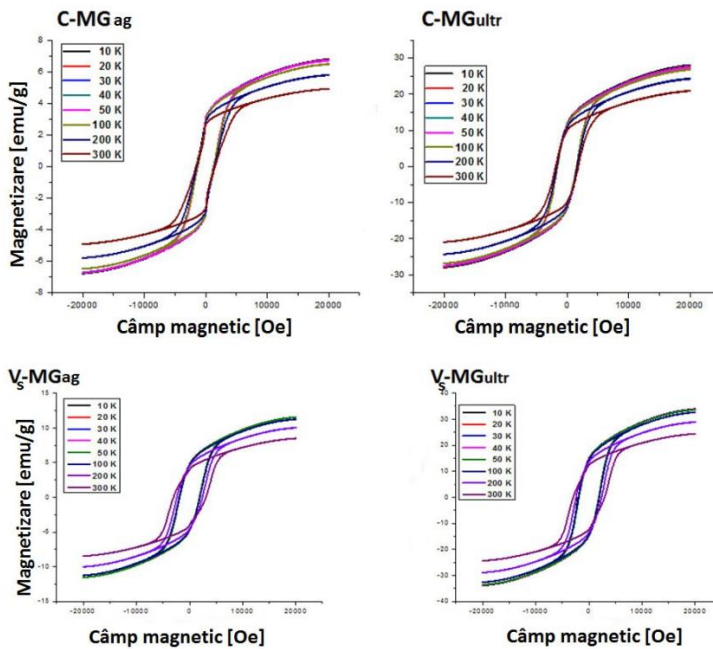
**Fig. 4.13.** Schema celulozei și celor două compozite cu regiunile cristaline și amorfă [R. Rotaru, Rezultate nepublicate].

Celuloza și vâscoza deși au compoziție chimică asemănătoare, conduc la compozite polizaharid-material feromagnetic cu proprietăți magnetice diferite. Sunt evidențiate diferențe în comportarea termică (fig. 4.15). Probele Vs-MG prezintă un sigur fenomen de degradare termică, iar la probele C-MG ultrasonate, apare un al doilea proces la temperaturi mai mari și având pierderi procentuale de masă mici. Acestea se pot datora degradării celulozei protejate în interiorul unor structuri “core-shell” (miez-coajă) formate prin încapsularea celulozei în interiorul clusterelor maghemită-goetită.

Din punct de vedere al proprietăților magnetice (fig. 4.16; tab. 4.8), compozitul din vâscoză prezintă magnetizația de saturație cea mai ridicată și ținându-se cont de faptul că are o magnetizație remanentă de aproximativ 50 % din magnetizația sa de saturație poate fi folosit cu succes în aplicații practice. Spre deosebire de compozite Vs-MG, la probele C-MG apare, de asemenea, un fenomen de superparamagnetism, cu temperatură de blocare în zona temperaturilor foarte joase (45, 62 K) (fig. 4.17).



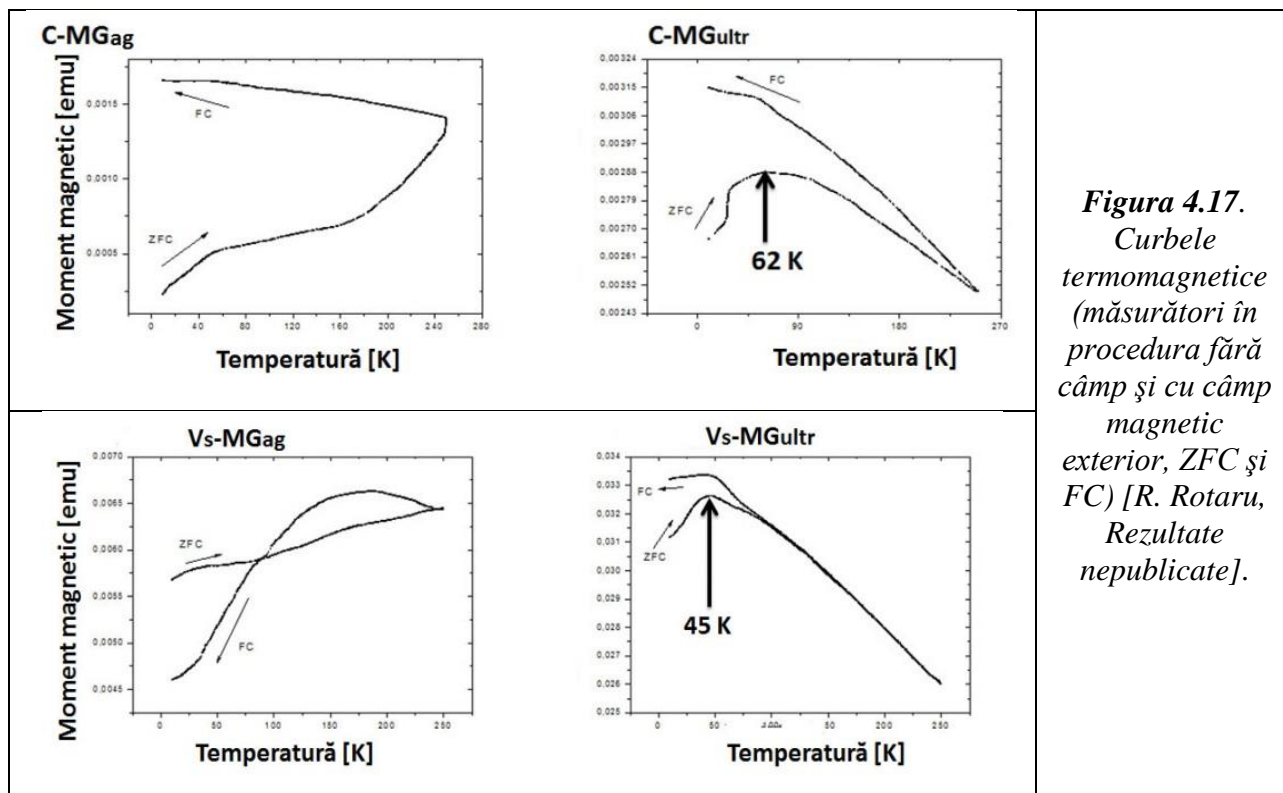
**Figura 4.15.** Curbele de degradare termică TG, DTG și DTA pentru celuloză nativă (C) și compozite C-MG<sub>st</sub>, C-MG<sub>ultr</sub> și curba TG pentru maghemite-goetită [R. Rotaru, Rezultate nepublicate].



**Figura 4.16.** Curba de histerezis pentru compozitele obținute prin cele două metode [R. Rotaru, Rezultate nepublicate].

**Tabelul 4.8.** Valorile magnetizației de saturație obținute și cele calculate teoretic în ipoteza celor 20% conținut masic de precursor feromagnetic

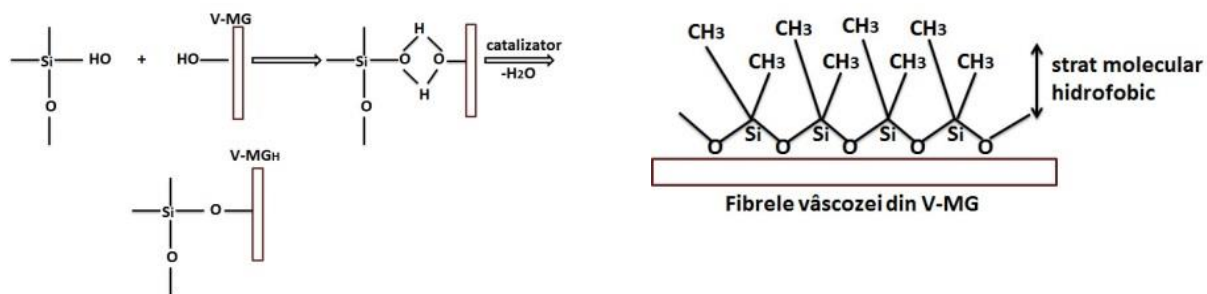
Probă	M <sub>s</sub>			
	Teoretic (20% din M <sub>s</sub> a MG) [emu/g]		Experimental [emu/g]	
	300 K	10 K	300 K	10 K
C-MG <sub>ag</sub>	11.9	15.1	4.8	6.2
C-MG <sub>ultr</sub>	11.9	15.1	20	26
V <sub>g</sub> -MG <sub>ag</sub>	11.9	15.1	8	12.3
V <sub>s</sub> -MG <sub>ultr</sub>	11.9	15.1	22.2	32.2



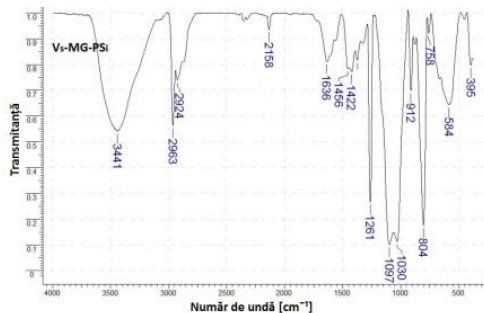
**Figura 4.17.**  
Curbele termomagnetice (măsurători în procedura fără câmp și cu câmp magnetic exterior, ZFC și FC) [R. Rotaru, Rezultate nepublicate].

### 4.3 Compozit polimeric vâscoză-maghemită-goetită, sorbent de uleiuri de motor și hidrocarburi saturate

Compozitul feromagnetic vâscoză-maghemită-goetită, a fost testat după hidrofobizare (fig. 4.19-4.22) ca sorbent de uleiuri de motor și hidrocarburi saturate din apele poluate. Magnetizația de saturație a compozitului fiind de 26.7 emu/g face posibilă recuperarea sa pe cale magnetică din apele poluate (fig. 4.24). Compozitul feromagnetic prezintă capacități de sorbție foarte bune, apropiate de cele ale vâscozei simple, dar care fiind hidrofilă (fig. 4.25) nu poate fi folosită pentru apele poluate.

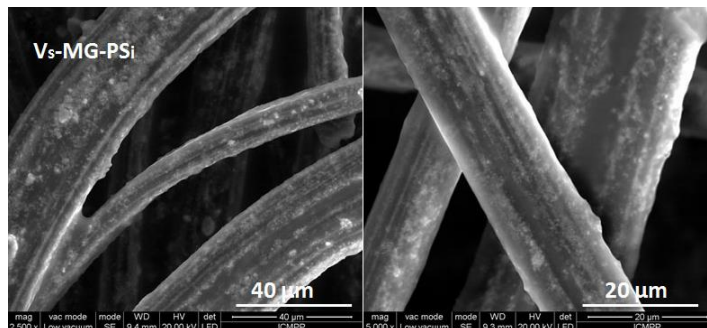


**Figura. 4.19.** Reacția de condensare dintre polisiloxan și fibrele compozitului  $V_s$ -MG [138]

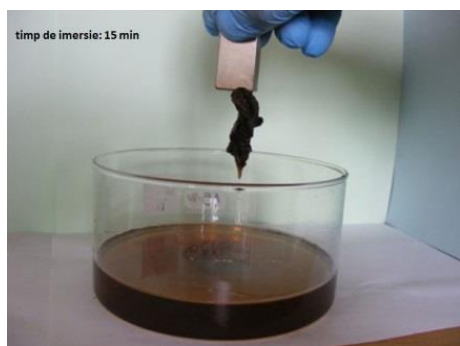


**Figura 4.21.** Spectrul FTIR al  $V_s$ -MG-PSi [139].

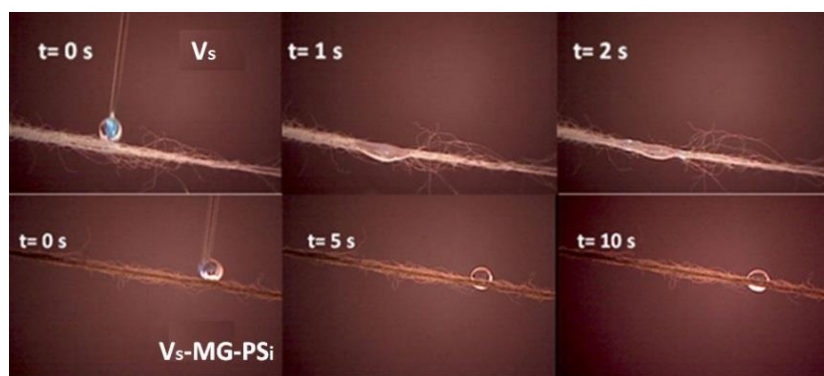
**Figura 4.20.** Reprezentarea schematică a hidrofobizării compozitului textil de vâscoză [138]



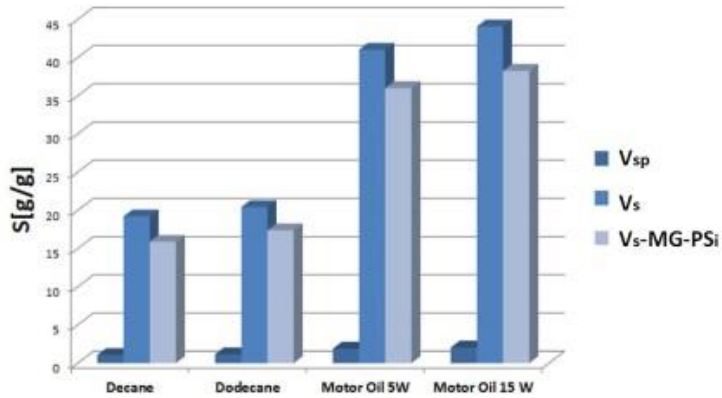
**Figura. 4.22.** Imaginile SEM pentru compozitul  $V_s$ -MG-PSi [139].



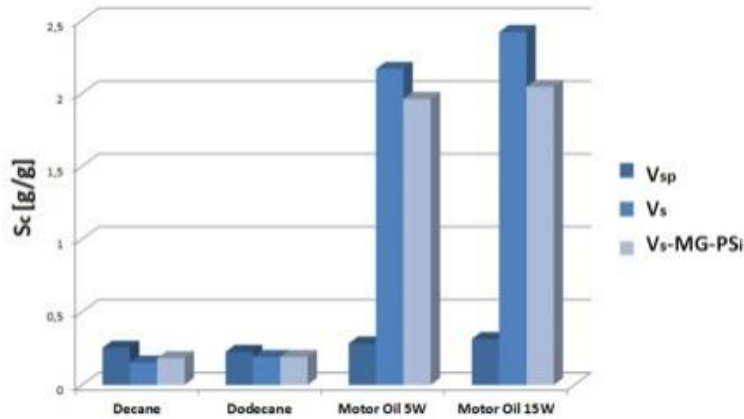
**Figura 4.24.** Recuperarea magnetică a sorbentului-abordarea practică a experimentelor [R. Rotaru, Rezultate nepublicate].



**Figura 4.25.** Imaginile microscopice înregistrate la diferiți timpi, în prezența picăturilor de apă pe suprafața vâscozei ( $V_s$ ) și a compozitului hidrofobizat ( $V_s$ -MG-PSi) [139].



**Figura 4.27.** Rezultatele testului de sorbție pentru  $V_p$ ,  $V_s$  și  $V_s$ -MG-PS<sub>i</sub> [139]



**Figura 4.29.** Testarea retenției după centrifugare [139]

## Concluzii generale

1. Pentru obținerea materialelor anorganice feroelectrice/feromagnetice, literatura științifică indică procedeul în fază solidă, printre alte metode. Acesta presupune etape de mărunțire/amestecare a precursorilor în mori cu bile, de uscare în cuptoare cu flux de aer și de tratament termic la temperaturi ridicate (800-1200 °C).
2. Teza propune o metodă originală, eficientă din punct de vedere energetic în care procesele de mărunțire/amestecare și uscare au fost realizate prin ultrasonare respectiv iradiere în câmp de microunde. Sunt mult reduși astfel următorii parametri: timpul de mărunțire/amestecare și de uscare, temperatura tratamentului termic.
3. Metoda propusă a permis obținerea următoarelor materiale noi:
  - (i) particule submicronice de titanat de bariu, cristalizat în formă tetragonală, cu proprietăți dielectrice foarte bune în domeniul frecvențelor industriale);



- (ii) compozite feroelectrice celuloză micronizată-titanat de bariu având constantă dielectrică și tensiune de străpungere ridicată, cu posibile utilizări în electronica de putere (faabricarea condensatoarelor de putere);
  - (iii) compozite feroelectrice fibre neșesute de vâscoză-titanat de bariu care au dovedit o bună ecranare electrică/electromagnetică la grosimi reduse ale materialului compozit obținut prin presare la rece;
  - (iv) compozite nanometrice feromagnetice maghemită-goetită, cele două materiale anorganice fiind sintetizate simultan și inducând compozitului proprietăți magnetice specifice maghemitei precum și prezența funcțiunilor hidroxilice specifice goetitei;
  - (v) compozite feromagnetice celuloză micronizată sau fibre neșesute de vâscoză/maghemită-goetită; acestea din urmă fiind testate, după hidrofobizare, cu bune rezultate, ca sorbenți pentru hidrocarburi alifatice și uleiuri de motor din medii acvatice, prezentând și avantajul unei separări ușoare sub acțiunea unui câmp magnetic extern.
4. Pentru caracterizarea intermediarilor/produselor finale și identificarea influenței parametrilor de preparare asupra structurii și proprietăților materialelor investigate, au fost îmbinate rezultatele obținute din diferite tehnici – FTIR, XRD, SEM-EDX, TEM, VSM, spectrometrie dielectrică.

*Rezultatele originale prezentate în cadrul tezei au fost publicate sub formă de articole științifice în reviste internaționale de profil și prezentate sub formă de comunicări orale sau postere la diferite manifestări științifice naționale și internaționale, după cum urmează:*

#### **Lucrări publicate în reviste de specialitate de circulație internațională, cotate ISI:**

1. Cristian Peptu, **Razvan Rotaru**, Leonard Ignat, Andra Cristina Humelnicu, Valeria Harabagiu, Catalina Anisoara Peptu, Maria-Magdalena Leon, Florin Mitu, Elena Cojocaru, Andreea Boca and Bogdan Ionel Tamba, “Nanotechnology Approaches for Pain Therapy Through Transdermal Drug Delivery”, Current Pharmaceutical Design, 21, 2015 (FI = 3.052 )
2. **Razvan Rotaru**, Cristian Peptu, Valeria Harabagiu, “Viscose-Barium Titanate Composites for electromagnetic shielding”, Cellulose Chemistry and Technology, 50 (5-6), 621-628, 2016 (FI = 0.833 )

#### **Lucrari acceptate**

3. **Razvan Rotaru**, Petrisor Samoila, Nicoleta Lupu, Valeria Harabagiu, “Maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/goethite ( $\alpha$ -FeOOH) ferromagnetic composites obtained through ultrasonication”, Revue Roumaine de Chimie, acceptată, 2016 (FI = 0.311)
4. Petrisor Samoila, Maria Ignat; **Razvan Rotaru**; Liviu Sacarescu; Daniel Timpu; Valeria Harabagiu, “Relationship between the components synthesis order of zinc ferrite-titania nanocomposites and their performances as visible-light-driven photocatalysts for relevant organic pollutant degradation”, Comptes Rendus de Chimie, acceptata 2016 (FI = 1.798 )

#### **Lucrari aflate in diferite etape de evaluare**

5. Corneliu Cojocaru, Lucia Pricop, Petrisor Samoila, **Razvan Rotaru**, Valeria Harabagiu, “Surface hydrophobization of polyester fibers with poly(methylhydro-dimethyl)siloxane copolymers and their application as nonwoven sorbents for oil spill cleanup”, Marine Pollution Bulletin, trimisă iulie 2016 (FI = 3.099)
6. **Razvan Rotaru**, Cristian Peptu, Petrisor Samoila, Valeria Harabagiu, “Preparation of ferroelectric barium titanate through an energy effective solid state ultrasound assisted method”, Journal of American Ceramic Society, trimisă sept. 2016 (FI = 2.272 )

7. **Razvan Rotaru**, Maria Emiliană Fortuna, Corneliu Cojocaru, Petrisor Samoila, Lucia Pricop, Valeria Harabagiu, “Viscose-maghemite-goethite polymeric composite as sorbent for oil spill cleanup”, Environmental Engineering and Management Journal, trimisă sept. 2016 (FI = 1,008 )

#### **Comunicari:**

1. Cristian Peptu, **Razvan Rotaru**, Valeria Harabagiu, “Mass spectrometry characterization of oligoester functionalized cyclodextrins”, Zilele Academice Ieșene, a XXIV Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”: Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari, Iasi, 3-5.10. 2015.

#### **Postere:**

1. **Răzvan Rotaru**, Gabriela Săcărescu, Valeria Harabagiu, “Caracterizarea Dielectrică a unor Compozite Polisilani-Titanat de Bariu”, Zilele Academice Ieșene, a XXIV Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”: Progrese în Știința Compușilor Organici și Macromoleculari, Iasi, Iasi, 3-5.10. 2013.
2. **Razvan Rotaru**, Cristian Peptu, Marian Grigoras, Valeria Harabagiu, “Ferromagnetic Cellulose-Magnetite Composite”, The 2<sup>nd</sup> CEEP Workshop on Polymer Science, Iasi, 24-25.10.2014
3. Cristian Peptu, **Razvan Rotaru**, Valeria Harabagiu, “Cyclodextrin-Lactide Oligomers. Molecular Level Characterization”, poster, “EPNOE Course, Polysaccharides for health and well-being”, Wageningen, The Netherlands, 21-22.01. 2015
4. **Razvan Rotaru**, Cristian Peptu, Valeria Harabagiu, “Tandem Mass Spectrometry Characterization of Lactide Functionalized Cyclodextrins”, “Seventh Cristofor I. Simionescu Symposium, Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science”, Iasi, 29 – 31.05. 2015

5. **Razvan Rotaru**, Cristian Peptu, Valeria Harabagiu, “Viscose-Barium Titanate Polymeric Composite Obtained Through Ultrasonication”, Zilele Academice Ieşene, The XXV-th Symposium Progress in Organic and Polymer Chemistry, 24 – 26.09.2015;
6. Cristian Peptu, **Razvan Rotaru**, Valeria Harabagiu, “Electrospray mass spectrometry- indispensable tools for the evaluation of modified ciclodextrins” “EPNOE- Polysaccharides and polysaccharides-based advanced materials: from science to industry”, Warsaw, Poland, 19-22. 10. 2015
7. Maria E. Fortuna, **R. Rotaru**, A. Stanciu, R. N. Darie, I. Spiridon, V. Harabagiu, “Siloxane-modified epoxy resins as materials for self-healing of epoxy composites. Aging properties”, Proceedings of the 3rd CEEPN (Central and East European Polymer Network) Workshop on Polymer Science, Iasi, 23-26. 09. 2015;
8. **Razvan Rotaru**, Petrisor Samoila, Cornel Cojocaru, Petronela Pascariu Dorneanu, Liviu Sacarescu and Valeria Harabagiu, “Fast Removal of Amaranth Dye from Wastewaters Using Cobalt Feritte”, 12th International Conference on Colloid and Surface Chemistry, Iasi, ICCSC’2016, 16-18. 05. 2016
9. **Razvan Rotaru**, Cristian Peptu, Catalina Peptu, Magdalena Leon, Bogdan Tamba, Valeria Harabagiu, “Structural Characterization of Lidocaine-Lactide Modified Cyclodextrin Complexes”, Eight Cristofor I. Simionescu Symposium-Frontiers in Macromolecular and Supramolecular Science, Iasi, 1 – 2.06. 2016