



ACADEMIA ROMÂNĂ
Institutul de Chimie Macromoleculară
”Petru Poni” din Iași



Contribuții la obținerea și caracterizarea unor noi materiale polimerice degradabile în mediu

– Rezumatul tezei de doctorat –

Conducător științific,

CS. I Dr. Cornelia VASILE

Doctorand,

Chim. Elena PĂRPĂRIȚĂ

IAȘI, 2014

ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI"

Aleea Gr. Ghica Vodă, 41A, 700487, Iași, România

Nr. 2505 / 12 și 2014

Doamnei/Domnului _____

Vă facem cunoscut că la data de **27.06.2014**, la ora **12:00**, în biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul "**Contribuții la obținerea și caracterizarea unor noi materiale polimerice degradabile în mediu**" autor domnișoara chimist **Elena Părpăriță**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

PREȘEDINTE:

Dr. Anton AIRINEI,

Director al Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

Dr. Cornelia VASILE, Cercetător Științific gradul I,

Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

REFERENȚI:

Dr. Silvia PAȚACHIA, Profesor,

Universitatea "Transilvania",

Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor din Brașov

Dr. Traian ZAHARESCU, Cercetător Științific gradul I,

Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Inginerie Electrică din București

Dr. Cătălin TĂNASE, Profesor,

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza", Grădina Botanică "Anastase Fătu" 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 în scris aprecierile și observațiile dumneavoastră.

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



DIRECTOR,

Anton Airinei
Dr. Anton Airinei

*Deosebită recunoștință și alese mulțumiri sunt îndreptate către conducătorul de doctorat, **Prof. As. CS. I Dr. Cornelia Vasile** pentru tot sprijinul, îndrumarea, încrederea acordată, pentru insistențele și răbdarea de care a dat dovadă pe parcursul întregii perioade de cercetare și elaborare a tezei de doctorat.*

*Mulțumesc **Academiei Române** pentru suportul financiar acordat pe parcursul stagiului de pregătire a tezei de doctorat și conducerii **Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”**, pentru sprijinul științific și înțelegerea acordate pe durata desfășurării tezei de doctorat.*

*Alese mulțumiri distinșilor referenți din comisia de doctorat, doamnei **Prof. Dr. Silvia Pațachia**, domnului **CS. I Dr. Traian Zaharescu** și domnului **Prof. Dr. Cătălin Tănase**, pentru răbdarea cu care au analizat lucrarea de față precum și pentru sugestiile formulate.*

*Mulțumiri colectivului din cadrul Universității Okayama, Japonia, sub coordonarea **Prof. Dr. Md. Azhar Uddin** pentru ajutor, bunăvoință și îndrumare în efectuarea experimentelor de gazeificare, utile pentru realizarea acestei lucrări.*

*Mulțumiri domnului **Dr. Mihai Adrian Brebu** pentru sprijinul științific și moral, pentru contribuțiile aduse la elaborarea și finalizarea tezei de doctorat.*

*Ajutor direct sau indirect am primit într-o măsură semnificativă de la **colegii mei din departamentul „Chimia Fizică a Polimerilor”** care în ciuda multiplelor activități permanente, au găsit timp pentru soluționarea anumitor probleme de care a depins partea experimentală a acestei lucrări. Pentru aceasta le mulțumesc și le sunt profund recunoscătoare.*

*Sincere mulțumiri tuturor colegilor din **Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”** pentru sprijinul oferit în realizarea experimentelor din cadrul tezei precum și pentru discuțiile extrem de utile în activitatea de cercetare.*

Mulțumesc tuturor celor dragi, care mi-au insuflat încredere și m-au sprijinit în această perioadă.

CUPRINS

PARTEA I – Studiu de literatură privind obținerea și caracterizarea materialelor polimerice degradabile în mediu

INTRODUCERE	1
CAPITOLUL I. MATERIALE DEGRADABILE ÎN MEDIUL AMBIANT	3
I.1. Definiții și generalități privind comportarea polimerilor la degradare	3
I.2. Clase de polimeri degradabili în mediu	6
I.3. Materiale complexe (amestecuri, compozite, nanocompozite) pe bază de polimeri sintetici și polimeri naturali	9
I.3.1. Amestecuri polimerice	12
I.3.2. Rețele polimerice interpenetrate	14
I.3.3. Materiale compozite	16
I.3.4. Materiale nanocompozite	19
I.3.5. Domenii de utilizare ale materialelor compozite și nanocompozite	23
I.4. Sisteme polimerice pe bază de PP și materiale lignocelulozice: preparare, proprietăți și aplicații	26
I.5. Sisteme polimerice pe bază de PVA și CS: obținere, proprietăți și aplicații	30
I.5.1. Hidrogeluri pe bază de PVA/CS	30
I.5.2. Amestecuri PVA/CS	33
I.5.3. Compozite și nanocompozite PVA/CS	36
CAPITOLUL II. IMPACTUL POLIMERILOR ASUPRA MEDIULUI	39
II.1. Introducere	39
II.2. Reciclarea mecanică a materialelor plastice	44
II.3. Reciclarea chimică a materialelor plastice	48
II.3.1. Piroliza – metodă de reciclare a deșeurilor polimerice	48
II.3.2. Gazeificarea – metodă de reciclare a deșeurilor polimerice	54
II.4. Evaluarea impactului materialelor polimerice asupra mediului	61

***PARTEA II – Contribuții proprii la obținerea și caracterizarea materialelor
polimerice degradabile în mediu***

CAPITOLUL III. OBIECTIVE, MATERIALE ȘI METODE DE INVESTIGARE	66
III.1. Motivația și obiectivele tezei de doctorat	66
III.2. Materiale	68
III.3. Metode de lucru	80
III.3.1. Obținerea materialelor compozite	80
III.3.2. Obținerea filmelor pe bază de poli (alcool vinilic) și chitosan	81
III.3.2.1. Obținerea amestecurilor fizice PVA/CS	81
III.3.2.2. Obținerea hidrogelurilor pe bază de poli (alcool vinilic)	81
III.4. Metode de investigare	82
III.4.1. Analiza elementală	82
III.4.2. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier și reflexie totală atenuată (FT/IR-ATR)	82
III.4.3. Imagistica chimică în infraroșu apropiat (CI-NIR)	84
III.4.4. Difrakția de raze X la unghiuri mari (WAXD)	85
III.4.5. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară ¹ H NMR	86
III.4.6. Microscopia optică	87
III.4.7. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	87
III.3.8. Determinări ale unghiului de contact	88
III.4.9. Analiza prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)	88
III.4.10. Determinări de putere calorică	88
III.4.11. Analiza termogravimetrică	89
III.4.12. Analiza termo-mecanică în regim dinamic (DMTA)	89
III.4.13. Analiza termogravimetrică cuplată cu spectroscopia FT-IR și spectrometria MS	90
III.4.14. Teste reologice	90
III.4.15. Studii de umflare și cinetica umflării	92
III.3.16. Teste mecanice	93

III.3.17. Piroliza analitică	93
III.3.18. Gazeificare	95
III.3.19. Iradiere gama	97
III.3.20. Chemiluminescență	98
III.3.21. Biodegradare	98
CAPITOLUL IV. CARACTERIZAREA TERMICĂ A UNOR MATERIALE LIGNOCELULOZICE ÎN VEDEREA UTILIZĂRII LOR ÎN SISTEME BIOCUMPOZITE ȘI OBTINEREA DE CHIMICALE ȘI ENERGIE PRIN VALORIFICAREA REZIDUURILOR VEGETALE	100
IV.1. Introducere	100
IV.2. Analiza elementală	101
IV.3. Comportarea termică a biomaselor	102
IV.4. Comportarea la piroliză a biomaselor	105
IV.4.1. Bilanțul de masă	105
IV.4.2. Caracterizarea produselor de piroliză	106
IV.4.2.1. Analiza fazei organice (uleiul de piroliză)	106
IV.4.2.2. Analiza rezidului de piroliză	116
IV.5. Concluzii	118
CAPITOLUL V. MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ ȘI BIOMASĂ	120
V.1. Caracterizarea structurală, morfologică și mecanică a materialelor compozite pe bază de polipropilenă și biomasă	120
V.1.1. Introducere	120
V.1.2. Caracteristicile de prelucrare	121
V.1.3. Caracterizarea materialelor compozite prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	122
V.1.4. Caracterizarea structurală a materialelor compozite prin difracția de raze X (XRD)	129
V.1.5. Caracterizarea morfologică a materialelor compozite prin microscopia electronică de baleiaj (SEM) și microscopia optică	132
V.1.6. Proprietăți mecanice	134

V.1.7. Proprietăți reologice	138
V.1.8. Concluzii	142
V.2. Studiul degradării termice prin analiza TG-FT/IR-MS	142
V.2.1. Introducere	142
V.2.2. Rezultatele termogravimetrice	143
V.2.3. Rezultatele FT-IR	147
V.2.4. Rezultatele MS	153
V.2.5. Concluzii	158
CAPITOLUL VI. AMESTECURI POLIMERICE PE BAZĂ DE POLI	159
(ALCOOL VINILIC) ȘI CHITOSAN	
VI.1. Caracterizarea morfologică, termică și reologică a amestecurilor pe bază de poli (alcool vinilic)/chitosan	159
VI.1.1. Introducere	159
VI.1.2. Microscopia optică în lumină polarizată	160
VI.1.3. Caracterizarea filmelor pe bază de PVA prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	164
VI.1.4. Caracterizarea termică a sistemelor pe bază de PVA și CS	167
VI.1.4.1. Studiile DSC și DMTA	167
VI.1.4.2. Studiile TG/DTG	169
VI.1.5. Proprietățile reologice	171
VI.1.6. Concluzii	176
VI.2. Biomateriale pe bază de nanocompozite poli(alcool vinilic)/chitosan/montmorilonit preparate prin metoda îngheț/dezghet	176
VI.2.1. Introducere	176
VI.2.2. Caracterizarea hidrogelurilor pe bază de PVA prin tehnica de imagistică chimică în infraroșu apropiat (CI-NIR)	178
VI.2.3. Caracterizarea hidrogelurilor pe bază de PVA prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	181
VI.2.4. Caracterizarea morfologică a hidrogelurilor pe bază de PVA prin microscopia electronică de baleiaj (SEM)	183
VI.2.5. Caracterizarea structurală a hidrogelurilor pe bază de PVA prin difracția	184

de raze X (XRD)	
VI.2.6. Efectul compoziției hidrogelurilor pe bază de PVA/CS cu și fără argilă, asupra comportamentului la umflare în apă bidistilată, la 37 °C	185
VI.2.7. Analiza termică a sistemelor studiate	187
VI.2.7.1. Comportarea termogravimetrică	187
VI.2.7.2. Analiza termo-mecanică în regim dinamic (DMTA)	189
VI.2.7.3. Comportarea reologică	191
VI.2.8. Concluzii	193
CAPITOLUL VII. DEGRADABILITATEA BIOCOMPOZITELOR	195
VII.1. Studiul influenței radiațiilor gama asupra polipropilenei (PP) și a materialelor compozite pe bază de PP/biomasă	195
VII.1.1. Introducere	195
VII.1.2. Evaluarea influenței radiațiilor gama asupra proprietăților mecanice ale materialelor studiate	197
VII.1.3. Caracterizarea structurală a materialelor compozite iradiate, prin difracția de raze X (XRD)	199
VII.1.4. Investigarea morfologiei suprafeței prin microscopie electronică de baleiaj	200
VII.1.5. Determinări de unghi de contact cu apa	203
VII.1.6. Evaluarea influenței radiațiilor gama asupra proprietăților structurale prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	204
VII.1.7. Efectul iradierii evaluat prin chemiluminiscență	206
VII.1.8. Evaluarea procesului de biodegradare cu izolatul fungic <i>Bjerkandera adusta</i> , pentru PP și PP/biomasă iradiate	211
VII.1.8.1. Materialele compozite biodegradate cu <i>Bjerkandera adusta</i> pentru perioade diferite de timp: 3, 5 și 7 săptămâni	213
VII.1.8.2. Evaluarea proprietăților mecanice ale materialelor supuse procesului de biodegradare	215
VII.1.8.3. Determinări de unghi de contact cu apa	216
VII.1.8.4. Evaluarea procesului de biodegradare prin chemiluminiscență	217
VII.1.9. Concluzii	219

VII.2. Gazeificarea ca metodă de reciclare a deșeurilor compozite	220
VII.2.1. Introducere	220
VII.2.2. Analiza elementală	223
VII.2.3. Procesul de co-piroliză evaluat prin analiza termogravimetrică	223
VII.2.4. Experimente de gazeificare	225
VII.2.4.1. Gazeificarea probelor de biomasă	225
VII.2.4.2. Gazeificarea polipropilenei (PP) și a materialelor compozite pe bază de PP/biomasă	230
VII.2.5. Concluzii	238
CAPITOLUL VIII. CONCLUZII GENERALE	239
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE	250
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT	291

INTRODUCERE

Având în vedere dezvoltarea tehnologică din zilele noastre, criza de materii prime și energie la nivel național și mondial, precum și comportamentul agresiv al oamenilor față de mediul ambiant, a devenit o necesitate elaborarea unor materiale noi care să îndeplinească cerințele economice și anume un raport proprietăți performante/preț scăzut și un impact cât mai redus asupra mediului ambiant. Cercetătorii și-au îndreptat atenția către materiale ‘prietenoase’ mediului, a căror definiție să includă cuvinte ca ‘regenerabil’, ‘reciclabil’, ‘sustenabil’, ‘biodegradabil’.

Materialele compozite, care se obțin dintr-o mare varietate de compuși naturali regenerabili și diferite materiale sintetice satisfac majoritatea cerințelor actuale. Materialele compozite reprezintă un domeniu de vârf al științei și tehnologiei, având numeroase avantaje în raport cu materialele tradiționale și anume: rezistență chimică și mecanică, masă scăzută, costuri reduse de întreținere și acoperă o gamă largă de aplicații.

O altă abordare în ceea ce privește rezolvarea problemelor de mediu constă în apelarea la principiile “chimiei verzi”, atenția îndreptându-se către biopolimeri ca materiale biodegradabile, cu proprietăți mecanice competitive.

Pornind de la aceste considerente, în cadrul tezei de doctorat, ***principalele obiective*** au fost obținerea și caracterizarea unor tipuri diferite de materiale compozite pe bază de polipropilenă și materiale lignocelulozice, urmărindu-se comportarea acestora la diferite tipuri de degradare: ***termică, radiochimică, biologică***. De asemenea, s-a urmărit combinarea proprietăților unui polimer sintetic, solubil în apă (poli (alcool vinilic)) cu cele ale unui polimer natural, chitosanul, care este biodegradabil, netoxic pentru organismul uman, ce prezintă acțiune antibacteriană dar insolubil în medii apoase și majoritatea solvenților organici, cu scopul de-a obține amestecuri și sisteme hibride, care pe lângă biodegradabilitate prezintă solubilitate și reactivitate mărită, proprietăți care nu se întâlnesc la compușii individuali.

Teza de doctorat intitulată „CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR NOI MATERIALE POLIMERICE DEGRADABILE ÎN MEDIU” este alcătuită din două părți și conține opt capitole.

Prima parte cuprinde două capitole ce reprezintă o sistematizare a datelor de literatură existente cu privire la stadiul actual privind obținerea și caracterizarea materialelor polimerice cu

sensibilitate la acțiunea procesului de degradare. **Capitolul I** cuprinde definiții, clasificări și exemple de utilizare ale materialelor polimerice degradabile în mediul ambiant. **Capitolul II** face referire asupra impactului polimerilor asupra mediului, evidențiind principalele metode de reciclare ale materialelor, care după expirarea perioadei de utilizare devin deșeuri ce vor determina poluarea mediului prin emisia de produși nocivi. În urma analizei datelor de literatură existente în domeniu se poate concluziona că folosirea resurselor regenerabile în combinație cu materiale termoplastice este un domeniu de actualitate, datorită aplicațiilor multiple în diverse domenii, iar metodele termo-chimice de reciclare prin procesul de piroliză sau gazeificare sunt alternative eficiente de eliminare ecologică a deșeurilor de toate tipurile și crearea de energie.

Partea a II-a reprezintă contribuțiile proprii în domeniul materialelor polimerice degradabile în mediu (Capitolele III-VII). În **Capitolul III** sunt prezentate obiectivele, materialele, metodele de investigare, instalațiile și aparatele utilizate pentru obținerea și caracterizarea sistemelor studiate în lucrare.

Capitolele IV-VII ale tezei descriu contribuțiile personale aduse în vederea obținerii și caracterizării de noi materiale polimerice degradabile în mediu. În **Capitolul IV** s-a evaluat comportamentul termic al unor tipuri diferite de materiale lignocelulozice în vederea utilizării lor în sisteme biocompozite și obținerea de chimicale și energie prin valorificarea reziduurilor vegetale. În **Capitolul V**, sunt prezentate pe larg proprietățile structurale, morfologice, mecanice și reologice ale unor materiale compozite noi pe bază de polipropilenă/biomasă, precum și studiul descompunerii termice al acestor materiale compozite. În **Capitolul VI**, s-a urmărit obținerea de noi biomateriale pe bază de poli (alcool vinilic), chitosan și argilă Cloisite30B, care să îmbine și să îmbunătățească proprietățile sistemelor sintetizate. Plecând de la ideea minimizării cantității de deșeuri acumulate în mediul înconjurător, în **Capitolul VII**, s-a studiat procesul de gazeificare a sistemelor obținute și implicit s-a elaborat un protocol de lucru care cuprinde testarea degradării radiochimice a materialelor compozite sub acțiunea radiațiilor gama, urmată de biodegradarea la atacul izolatului fungic *Bjerkandera adusta*.

Teza se încheie cu un ultim capitol, **Capitolul VIII**, ce cuprinde concluziile generale asupra tezei și în final referințele bibliografice. Lucrarea se extinde pe 294 pagini și cuprinde 112 figuri, 3 scheme, 6 ecuații, 51 tabele și 440 referințe bibliografice.

Rezumatul tezei cuprinde într-o formă concentrată rezultatele originale obținute. În rezumat se menține numerotarea tabelelor, figurilor și schemelor din materialul tezei.

PARTEA a II-a - CONTRIBUȚII PERSONALE -

Contribuții la obținerea și caracterizarea unor noi materiale polimerice degradabile în mediu

CAPITOLUL III. MATERIALE ȘI METODE DE INVESTIGARE

III.2. Materiale

Pentru studiul efectuat am utilizat probe reprezentate de o serie de materiale polimerice folosite cu scopul de-a obține două tipuri de sisteme și anume:

➤ **materiale compozite**, pentru obținerea cărora au fost selectate *polipropilena izotactică (PP)* J 1100 și diferite materiale lignocelulozice clasificate după proveniență:

❖ *Biomasă lemnoasă* (de origine forestieră): Eucalipt (*Eucalyptus globulus*) – EG, molid norvegian (*Picea abies*) – NS;

❖ *Biomasă vegetală* (de origine agricolă): Rapița (*Brassica rapa*) - BR, iarba energetică – EnG;

❖ *Biomasă din produși secundari* (de origine forestieră și agricolă): Conuri de pin – PC și sămburi de struguri – GS.

➤ **biomateriale hibride**, sub formă de amestecuri și hidrogeluri pe bază de *poli(alcool vinilic) (PVA)* cu grade diferite de hidroliză, *chitosan (CS)* cu masă moleculară mică și *Cloisite 30B*, cea mai utilizată argilă tip montmorilonit modificată organic.

III.3. Metode de lucru

III.3.1. Obținerea materialelor compozite

Probele de biomasă au fost uscate în etuvă, la temperatura de 80 °C timp de 24 de ore și apoi măcinate folosind o moară cu bile Retsch PM 200. Probele măcinate au fost ulterior sitate menținând fracțiunile cu dimensiunea maximă a particulelor de 160 μm care au fost utilizate ca materiale de umplură pentru obținerea compozitelor cu matrice polimerică.

Materialele compozite s-au obținut prin **metoda amestecării în topitură**, într-un mixer Brabender prin încorporarea materialului lignocelulozic în matricea polimerică direct în topitura de polipropilenă. Temperatura camerei de amestecare și viteza rotoarelor se setează înainte de

începerea prelucrării, respectiv 175 °C cu 60 rotații/minut, timp de 10 min. După etapa prelucrării în topitură, probele sunt introduse în interiorul unei prese Carver 4394, încălzite la 115 °C, pre-topite timp de 5 minute și apoi presate sub formă de filme între două plăci de Teflon, timp de 4 minute, sub o presiune de 200 bar. După presare, se răcește matrița și se obțin filme cu grosime de 1 respectiv 4 mm.

Polipropilena a fost considerată material de referință și supusă unor etape identice de prelucrare. Materialele compozite obținute și notațiile acestora sunt prezentate în Tabelul III.3.

Tabel III.3. Materialele compozite obținute și notațiile acestora

Proba	Notație
Polipropilena	PP
70 wt % PP/30 wt % Eucalipt	PP/EG
70 wt % PP/30 wt % Molid norvegian	PP/NS
70 wt % PP/30 wt % Iarbă energetică	PP/EnG
70 wt % PP/30 wt % Rapiță	PP/BR
70 wt % PP/30 wt % Conuri de pin	PP/PC
70 wt % PP/30 wt % Sâmburi de struguri	PP/GS

III.3.2. Obținerea filmelor pe bază de poli (alcool vinilic) (PVA) și chitosan (CS)

III.3.2.1. Obținerea amestecurilor fizice PVA/CS

Au fost obținute amestecuri din soluție de PVA 10 % și soluție de CS 5 %, cu diferite rapoarte volumice (PVA/CS 90:5, 90:10, 85:15, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50). Amestecurile au fost lăsate în repaus câteva zile, timp în care s-au urmărit eventuale modificări privind stabilitatea amestecurilor, separare de fază, culoare. Soluțiile au prezentat un caracter omogen și nu s-a observat separare de faze. Din aceste amestecuri s-au obținut filme prin turnarea soluției pe plăci de sticlă urmată de evaporarea solventului. Au fost obținute filme transparente, uniforme, de culoare gălbuie.

III.3.2.2. Obținerea hidrogelurilor pe bază de PVA, CS și argilă C30B

Hidrogelurile pe bază de PVA/CS/argilă, au fost obținute prin cicluri succesive de îngheț-dezgeț. Pentru aceasta, s-a realizat dispersia argilei C30B într-o cantitate mică de soluție de acid

acetic 1 % și apoi s-a adăugat treptat în soluția de CS 5 %, sub agitare continuă timp de 4 ore. Dispersia obținută de CS/argilă 5 % în rapoarte de 5 %, 10 %, 20 % și 40 % s-a amestecat cu soluția de PVA 5 % sub agitare continuă, obținându-se *dispersii omogene PVA/CS/argilă* 95:05;90:10;80:20;60:40. Separat, s-au obținut amestecuri PVA/CS 5 %, în diferite rapoarte: 95:05;90:10;80:20;60:40, sub agitare timp de 60 minute, dar fără nanoparticule, utilizate ca referință.

Pentru omogenizarea completă și îndepărtarea bulelor de aer, soluțiile pe bază de PVA/CS cât și dispersiile pe bază de PVA/CS/argilă au fost ultrasonate timp de 15 minute. Soluțiile vâscoase obținute, au fost turnate în vase Petrii și lăsate peste noapte (cca. 12 ore) la temperatura camerei (23 °C) pentru eliminarea eventualelor bule de aer. Apoi probele au fost supuse unor 3 cicluri succesive de îngheț/dezgeț. Amestecurile menținute la – 20 °C pentru 12 ore și respectiv pentru același interval de timp, menținute la temperatura camerei, au încheiat un ciclu complet de îngheț/dezgeț. S-au obținut hidrogeluri opace, de culoare albă.

Înainte de caracterizarea fizico-chimică, toate hidrogelurile au fost liofilizate, la o temperatură de uscare de – 50 °C și o presiune de 0.04 mbar.

III.4. Metode de investigare

Pentru caracterizarea fizico-chimică a sistemelor noi obținute s-au utilizat metode precum: spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier și reflexie totală atenuată (FTIR-ATR), imagistica chimică în infraroșu apropiat (NIR-CI), difracția de raze X la unghiuri mari (WAXD), microscopia optică în lumină polarizată, microscopia electronică de baleiaj (SEM), determinări de unghi de contact, analiza termogravimetrică, analiza termo-mecanică în regim dinamic (DMTA), analiza termogravimetrică cuplată cu spectroscopia FT-IR și spectrometria MS, teste reologice oscilatorii, precum și studii reologice în topitură, teste mecanice, piroliză analitică, cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă (GC – MS), experimente de gazeificare, iradiere gama, chemiluminescență, biodegradare.

CAPITOLUL IV. CARACTERIZAREA TERMICĂ A UNOR MATERIALE LIGNOCELULOZICE ÎN VEDEREA UTILIZĂRII LOR ÎN SISTEME BIOCUMPOZITE ȘI OBTINEREA DE CHIMICALE ȘI ENERGIE PRIN VALORIFICAREA REZIDUURILOR VEGETALE

IV.3. Comportarea termică a biomaselor

Comportarea termică a tipurilor de biomasă studiate a fost determinată prin termogravimetrie (TG) - Figura IV.1a.

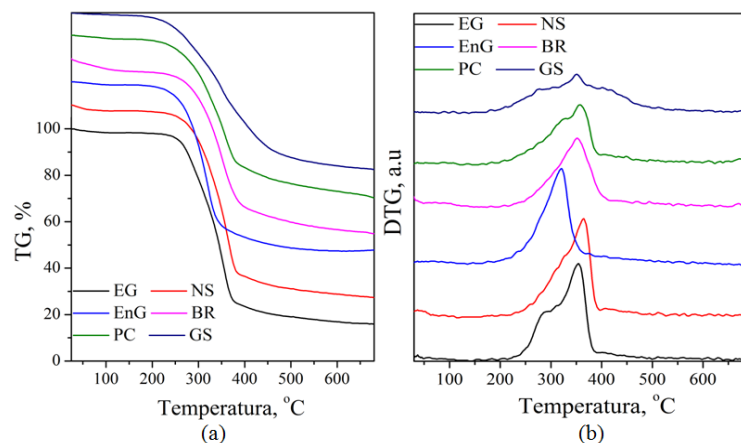


Figura IV.1. Curbele TG (a) și DTG (b) ale probelor de biomasă studiate

Toate probele de biomasă prezintă o ușoară pierdere de masă sub 100 °C, atribuită eliminării umidității. Viteza pierderii de masă crește treptat peste 200 °C și o etapă distinctă de descompunere apare între 250 și 400 °C, cu o pierdere de masă de aproximativ 65 % - Tabel IV.2. Din datele sumarizate în Tabelul IV.2 se observă că probele de biomasă – conuri de pin sau semințe de struguri, încep să se descompună la temperaturi mai mici față de probele de biomasă din agricultură (iarba energetică, rapiță) și cele de biomasă lemnoasă (eucalipt, molid). Aceasta poate fi datorită unor cantități mai mari de compuși mic moleculari din extractive (uleiuri, rășini) și a hemicelulozelor din PC și GS, ce sunt mai puțin stabile termic și încep să se descompună mai devreme. Proba EG prezintă umărul cel mai proeminent la 294 °C în timp ce pentru NS acest umăr este foarte slab (cu o temperatură a maximumului descompunerii la 312 °C), în principal datorită conținutului mai mic de hemiceluloze ce au fost îndepărtate parțial în timpul procesului de delignificare termomecanică. În cazul EnG și BR umărul este de asemenea puțin pronunțat, indicând o cantitate mai mică de hemiceluloze în structură.

Tabel IV.2. Temperaturile caracteristice și pierderile de masă pentru etapele principale de descompunere a probelor de biomasă studiate [1]

Proba	T _i (°C)	T _u (°C)	T _m (°C)	T _f (°C)	Δw (%)
EG	204	294	355	392	77
NS	212	312	365	397	73
EnG	189	279	320	390	66
BR	193	309	351	419	67
PC	164	327	357	401	57
GS	169	307	350	511	62

T_i - temperatura de început a pierderii de masă

T_u - temperatura pentru umăr în curba DTG

T_m - temperatura pentru viteza maximă de descompunere

T_f – temperatura pentru sfârșitul pierderii de masă

Δw (%) – pierderea de masă la sfârșitul etapei de descompunere

Curbele DTG permit o comparare mai bună a stabilității termice a probelor de biomasă studiate - Figura IV.1b. Profilele de descompunere indică un proces în două etape.

Prima etapă de descompunere apare ca umăr al curbelor DTG în domeniul de temperatură 279 °C – 312 °C și poate fi atribuită descompunerii hemicelulozelor și parțial descompunerii celulozei și ligninei. Domeniile de temperatură ale descompunerii hemicelulozelor și celulozei se suprapun parțial; ca urmare descompunerea hemicelulozelor apare de obicei ca un umăr mai mult sau mai puțin pronunțat și nu ca un pic bine definit [2].

A doua etapă de descompunere, cu viteză maximă a procesului peste 350 °C, poate fi atribuită degradării celulozei, dar poate fi de asemenea asociată cu degradarea ligninei ce începe cu scindarea legăturilor dintre unitățile structurale [3]. Din curbele DTG ale probelor de biomasă se observă că degradarea a fost semnificativă până la 450 °C. Așadar, temperatura proceselor de descompunere a biomaselor ar trebui să fie de cel puțin 450 – 500 °C pentru a se putea atinge maximul degradării și al volatilizării.

IV.4. Comportarea la piroliză a biomaselor

În urma procesului de piroliză se colectează produsul lichid de piroliză (ulei și fracție apoasă). Fracția apoasă a fost separată de cea organică prin densitate și a fost spălată de mai

multe ori cu dietil eter. Apoi, fracția organică (uleiul de piroliză) a fost concentrată prin evaporarea dietil eterului la temperatura camerei sub trompă de vid și utilizată în experimentele de cromatografie.

IV.4.1. Bilanțul de masă

Produsele de piroliză a biomasei sunt uleiul de piroliză, o fracție apoasă, gudronul, rezidul solid și produși gazoși (metan, hidrogen, monoxid și dioxid de carbon). Bilanțul de materiale la piroliză este prezentat în Figura IV.2.

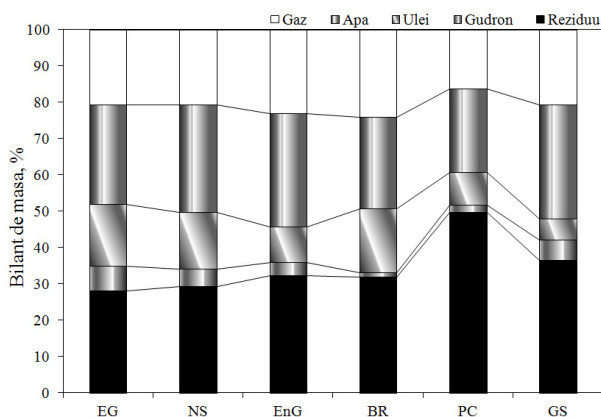


Figura IV.2. Bilanțul de materiale la piroliza probelor de biomasă

Piroliza probelor de biomasă studiate a generat aproximativ 15 – 25 % gaze, 15 – 30 % fracție apoasă, 6 – 28 % produs lichid (ulei de piroliză), 1,5 – 7 % gudron și 30 – 40 % reziduu solid. Toate produsele au prezentat variații mari între cantitățile formate pentru probele studiate. BR și PC au dat puțin gudron în timp ce cantitatea de reziduu a fost cea mai mare pentru PC (50 %) și cea mai mică pentru EG și NS. Cantitatea cea mai mare de ulei de piroliză a fost obținută din BR, urmată de EG și NS, cantitatea cea mai mică fiind pentru PC. Producții gazoși au avut o evoluție similară pentru EG, NS și GS în timp ce PC a generat o cantitate mai mică de produși gazoși – Figura IV.2.

IV.4.2. Caracterizarea produselor de piroliză

IV.4.2.1. Analiza fazei organice (uleiul de piroliză)

Uleiurile de piroliză sunt lichide maronii închise la culoare ce conțin în principal compuși organici cu oxigen. Bio-uleiurile nu pot fi folosite direct în motoarele standard cu ardere internă dar sunt atractive pentru co-combustie deoarece sunt mai ușor de manipulat și ars decât combustibilii solizi iar transportul și stocarea sunt mai ieftine. În plus bio-uleiurile pot fi o sursă importantă de obținere a unor game largi de compuși organici.

a. Analiza FT-IR

Detaliile spectrelor FT-IR ale uleiurilor de piroliză obținute în acest studiu sunt prezentate în Figura IV.3.

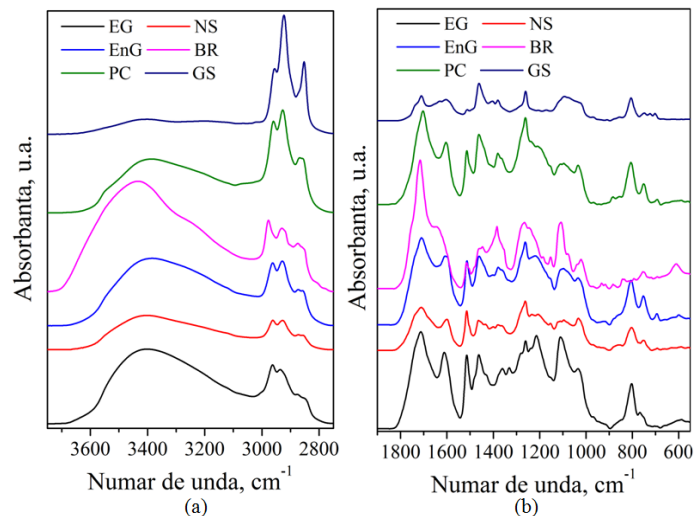


Figura IV.3. Spectrele FT-IR ale produselor lichide obținute la piroliza probelor de biomasă, în zona $3750 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ (a) și $1900 - 550 \text{ cm}^{-1}$ (b).

În regiunea $3750 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ (Figura IV.3a) spectrele uleiurilor de piroliză prezintă o bandă largă la aproximativ 3400 cm^{-1} , atribuită vibrației de alungire a grupării O–H. Se consideră că lățimea spectrală a benzii O–H este cauzată de un amestec de diferite legături de hidrogen [4], indicând prezența compușilor fenolici sau alcoolici. Au fost observate variații în poziția benzilor pentru uleiurile de piroliză obținute. Banda de la 3402 cm^{-1} pentru uleiul de piroliză din EG și de la 3400 cm^{-1} pentru cel din NS și GS a fost deplasată la numere de undă mai mari pentru BR (3433 cm^{-1}) și mai mici pentru EnG și PC (3383 și 3385 cm^{-1}). În plus, intensitatea acestor benzi variază între uleiurile obținute, indicând faptul că cea mai mare cantitate de grupări hidroxil s-ar afla în uleiul de piroliză obținut din BR și EnG pe când cantitatea cea mai mică a fost obținută din GS. Modificările în intensitate sau lărgime și deplasările benzilor IR sunt datorate proporțiilor diferite a compușilor în uleiurile de piroliză, provenite din componenții principali ai biomasei (extractive, carbohidrați, lignină).

Vibrațiile de alungire a legăturii C–H între 3020 și 2750 cm^{-1} cu trei maxime indică prezența în uleiurile de piroliză a grupelor metil și metilen în alcani și alchene, cantitatea cea mai mare a acestora fiind observată pentru uleiurile provenite din PC și GS.

Spectrele FT-IR ale bio-uleiurilor sunt foarte complexe în zona “amprentei” ($1990 - 550 \text{ cm}^{-1}$) și conțin multe benzi suprapuse, atribuite unor diferite vibrații de alungire și deformare a grupelor funcționale în compușii rezultați în urma pirolizei (Figura IV.3b). Benzile cu maxim la

aproximativ 1710 și 1640 cm^{-1} atribuite vibrațiilor de alungire ale grupării C=O, indică posibila prezență a aldehidelor, cetonelor, acizilor carboxilici sau a esterilor.

Benzile de absorbție de la 1640 și 1515 cm^{-1} reprezintă vibrațiile de alungire ale legăturilor din grupările aromatice. Intensitatea cea mai mare a acestor benzi a fost observată pentru uleiurile de piroliză din EG, EnG și PC. Benzile de la 1157, 1035, 971 și 806 cm^{-1} corespund vibrațiilor de deformare și de alungire C-O-C, C-O, C-C, C-H. Intensitatea cea mai mare a acestora a fost observată pentru uleiul de piroliză provenit din EG. Acest ulei pare să aibă cantitatea cea mai mare de compuși aromatici, indicat de benzile de la 1611, 1514 și 1214 cm^{-1} , în timp ce pentru celelalte probe, uleiurile de piroliză conțin mai mulți compuși alifatici.

c. Analiza cromatografică (GC-MSD)

Distribuția compușilor în uleiurile de piroliză a fost descrisă prin curbele NP-gram (NP - normal parafine). Aceste curbe reprezintă aria procentuală totală a picurilor compușilor având timpul de retenție în intervalul dintre două normal parafine succesive, în funcție de indicele de carbon al normal parafinei din capătul superior al intervalului [5]. Fiecare ulei de piroliză are o curbă NP-gram specifică – Figura IV.7.

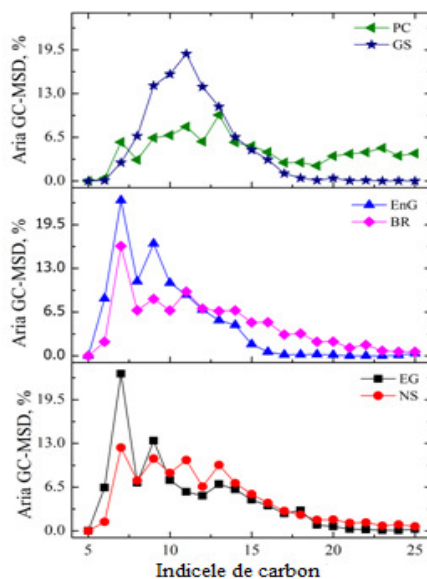


Figura IV.7. Distribuția compușilor în uleiurile de piroliză obținute din biomasele studiate

Majoritatea compușilor (aproximativ 70 – 80 % din aria totală a cromatogramelor) a fost distribuită în intervalul $n\text{C}_6$ – $n\text{C}_{15}$, dar compuși mai grei au fost observați până la $n\text{C}_{25}$. Un pic ascuțit la $n\text{C}_7$ a fost observat pentru uleiurile provenite din EG și EnG, în special datorită prezenței 5-metil-2-furancarboxialdehidei. Picul de la $n\text{C}_9$ corespunde în principal 2- și 3-

metilfenolului. Picuri largi distribuite între nC_6 și nC_{15} au fost observate pentru uleiurile din EnG și BR; aceste probe au o cantitate mai mare de compuși ușori comparativ cu celelalte probe. Uleiul din GS prezintă un singur pic cu maxim la nC_{11} .

Compușii principali identificați în uleiurile de piroliză prin GC-MSD sunt listați în Tabelul IV.6.

Tabel IV.6. Compușii principali în uleiurile de piroliză a biomasei studiate (aria %)

Compus	EG	NS	EnG	BR	PC	GS
Acizi	19,93	9,31	18,95	2,56	4,19	2,01
Aldehyde	8,12	3,24	4,05	2,35	2,20	0,50
Cetone nearomatice	3,48	3,57	6,69	1,61	1,73	-
Furani	4,24	5,21	6,04	3,45	2,09	3,04
Fenoli	2,91	7,53	7,43	4,16	5,36	9,85
Guaiacoli	4,86	7,72	3,78	5,00	5,64	4,74
Catecoli	3,49	3,97	1,46	2,89	3,84	0,25
Aria totală	47,35	40,55	49,04	22,02	25,05	20,39

Uleiurile de piroliză a biomasei studiate conțin în principal acizi carboxilici, cetone, furani, fenoli, guaiacoli, catecoli și derivați ai acestora, rezultați din degradarea principalelor unități structurale ale biomasei. Acid acetic și furfural au fost obținute în cantitate mai mare în uleiurile de piroliză din EG, NS și EnG, dar în cantități de 6 – 8 ori mai mici în uleiurile din BR și GS.

Fenolii au fost identificați în cantități mai mari în uleiurile din EnG, BR și GS, iar catecolii în uleiurile din EG, NS și PC. Acești compuși provin din degradarea ligninei din biomasa [6]. Acidul acetic, format din descompunerea celor trei componente principale ale biomasei, provine din eliminarea grupărilor acetyl legate inițial de unitățile xiloză, în timp ce furfuralul este format prin dehidratarea unităților xiloză. Cantitativ, 1-hidroxi-2-propanona și 1-hidroxi-2-butanona sunt prezente în cantități semnificative în uleiurile de piroliză. Aceștia sunt parțial esterificați de către acidul acetic. Alți compuși formați sunt acidul propanoic și 2-furfuraldehida. În afara apei mai sunt prezenți și alți compuși polari cu masă moleculară mică, precum hidroxiacetaldehida, ce joacă și ea rolul de solvent.

IV.4.2.2. Analiza rezidului de piroliză

a. Compoziția elementală și puterea calorică

Compoziția elementală și puterea calorică a reziduurilor de piroliză a biomasei studiate sunt prezentate în Tabelul IV.7.

Tabel IV.7. Analiza elementală și puterea calorică a reziduurilor de piroliză a biomasei studiate

Proba	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	Putere calorică (MJ/kg)
EG	82,6	5,1	2,2	0,97	35,1
NS	83,5	3,3	0,1	-	30,6
EnG	60,7	3,1	1,1	1,1	32,0
BR	61,3	2,2	0,1	0,3	27,2
PC	78,5	3,0	0,4	1,1	30,5
GS	78,0	4,1	2,1	0,6	28,5

Compoziția rezidului este specifică fiecărui grup de biomase. Reziduurile de EG și NS conțin cantități mari de carbon și hidrogen în timp ce reziduurile din BR și EnG au conținutul cel mai mic în aceste elemente. Puterile calorice sunt similare și se situează în domeniul combustibililor solizi din biomasa buni.

IV.5. Concluzii

Piroliza a fost folosită pentru a diferenția tipurile de biomasa, acestea având comportament termic specific. Piroliza biomasei produce compuși oxigenați polari proveniți din carbohidrați și lignină, acești compuși fiind distribuiți între faza uleioasă și cea apoasă. Distribuția compușilor în uleiurile de piroliză depinde de sursa de biomasa. În uleiurile de piroliză sunt prezente o varietate largă de compuși de tipul: acizi, aldehide, cetone, carbohidrați, furani sau compuși aromatici. Biomasele lemnoase (EG și NS) generează cantități mai mari de acizi carboxilici, cetone și furani și cantități mai mici de fenoli comparativ cu biomasele vegetale (EnG și BR). Uleiurile de piroliză pot fi folosite ca sursă de materiale sau combustibili iar reziduurile de piroliză au putere calorică în limitele combustibililor superiori solizi din biomasa.

CAPITOLUL V. MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ ȘI BIOMASĂ

V.1. Caracterizarea structurală, morfologică și mecanică a materialelor compozite pe bază de polipropilenă și biomasă

V.1.3. Caracterizarea materialelor compozite prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Efectul parametrilor de prelucrare, precum și adăugarea componentilor de biomasă asupra tacticității PP întâlnită în regiunea cristalină, pot fi evaluate din rapoartele absorbantei benzilor de la 841, 973 și 998 cm^{-1} și anume A_{998}/A_{973} și A_{841}/A_{973} . Banda de la 998 cm^{-1} este atribuită de obicei structurii cristaline sau ordonate a PP. Banda de la 841 cm^{-1} este atribuită lanțurilor lungi, helicoidal ordonate, prezente în regiunile cristaline sau lanțurilor cu aceeași orientare în aceste regiuni, în timp ce banda de la 973 cm^{-1} este atribuită ambelor faze, cristalină și amorfă din conformațiile helicoidale și este utilizată de obicei ca bandă de referință pentru PP.

S-a realizat deconvoluția regiunilor 1200–925 cm^{-1} și 925–750 cm^{-1} din spectrele PP și cele înregistrate pentru compozitele PP/biomasă în scopul obținerii ariei integrale a benzilor menționate anterior. În Figura V.2 sunt prezentate numai două exemple – deconvoluțiile spectrelor PP (a) și materialului compozit PP/EG (b) din prima regiune. După deconvoluție s-au calculat rapoartele dintre ariile integrale.

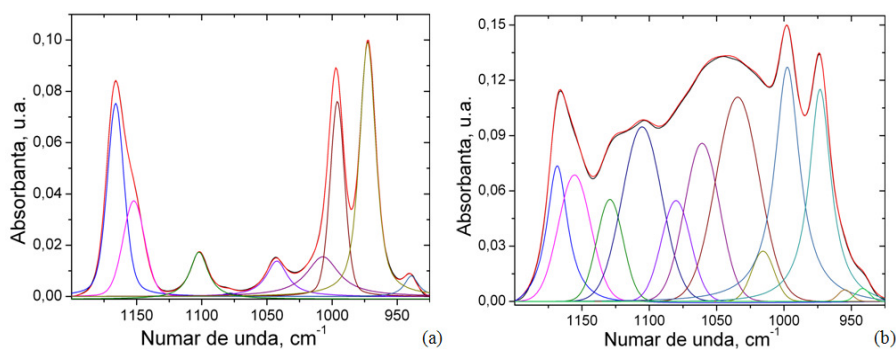


Figura V.2. Deconvoluțiile spectrelor (a) PP și a materialului compozit (b) PP/EG în regiunea 1200–925 cm^{-1}

După cum se observă din Figura V.3, raportul A_{998}/A_{973} definește indicele de izotacticitate pentru fracția cristalină a PP și prezintă valori crescute pentru compozite, în comparație cu PP,

PP/EG și PP/NS având valorile cele mai mari, astfel că o parte din PP izotactică din fracția amorfă a trecut în formă cristalină, probabil datorită unei etape diferite de nucleere.

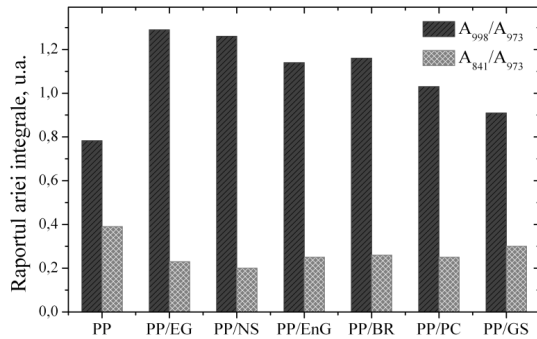


Figura V.3. Rapoartele ariilor integrale A_{998}/A_{973} și A_{841}/A_{973} pentru PP și compozitele PP/lignoceluloze

Valorile crescute ale raportului A_{998}/A_{973} indică de asemenea o creștere a gradului de cristalinitate a PP după încorporarea materialului lignocelulozic. Frația cristalină din matricea PP poate fi calculată cu ecuația V.1 [7]:

$$\chi_{cristalin} = \frac{\sum A_{cristalină}}{\sum A_{cristalină} + \sum A_{amorfă}} \quad \text{Ecuația (V.1)}$$

Unde $\sum A_{cristalină} = A_{998} + A_{899} + A_{841} + A_{809}$ și $\sum A_{amorfă} = A_{973}$.

Valorile obținute prezintă o tendință de creștere pentru compozite în comparație cu PP (61,3%) – cea mai mare valoare fiind înregistrată pentru compozitele PP/EG (64,2%) și PP/NS (63,8), valorile cele mai mici fiind obținute pentru PP/PC (62,6%) și PP/GS (61,4%). Acești indecși de cristalinitate obținuți din spectrele în infraroșu sunt reprezentați împreună cu valorile obținute din difractogramele de raze X (Figura V.6).

V.1.4. Caracterizarea structurală a materialelor compozite prin difracția de raze X (XRD)

Au fost observate benzile cristaline caracteristice PP (Figura V.4) și anume: reflexia 2θ la $14,07^\circ$ atribuită planului cristalografic (110), reflexia 2θ la $16,85^\circ$ atribuită planului cristalografic (040), reflexia 2θ la $18,58^\circ$ atribuită planului cristalografic (030), reflexia 2θ la $21,13^\circ$ atribuită planului cristalografic (111) și reflexia 2θ la $21,9^\circ$ atribuită planului cristalografic (041) – aceste benzi prezentând intensități puternice.

Celelalte trei benzi, reflexia 2θ la $20,27^\circ$ atribuită planului cristalografic (117), reflexia 2θ la $25,42^\circ$ atribuită planului cristalografic (060) și reflexia 2θ la $28,78^\circ$ atribuită planului cristalografic (220) prezintă intensități scăzute [8].

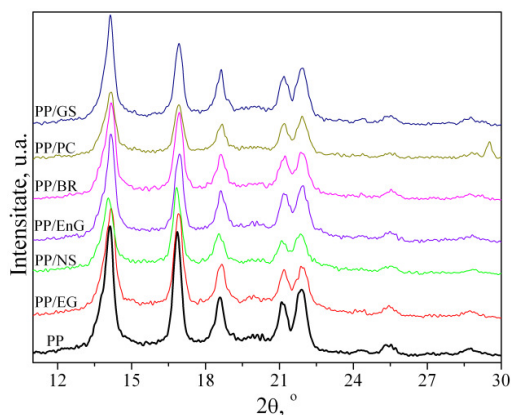


Figura V.4. Difractogramele de raze X pentru PP și compozitele PP/lignoceluloze

Difractogramele de raze X înregistrate pentru materialele compozite prezintă doar reflexiile planurilor cristalografice și amorse ale matricei PP, în timp ce reflexiile corespunzătoare biomasei sunt total suprapuse. Nu există diferențe între poziția reflexiilor pentru PP și compozitele PP/biomasă. Planurile cristalografice și amorse bine definite pentru biomasă sunt observate de obicei la reflexiile aproximative 2θ la $14,9^\circ$, $16,8^\circ$, $20,1^\circ$ și $22,3^\circ$ atribuite planurilor cristalografice (101, 101, 102 și 200) și reflexia 2θ la $18,7^\circ$ atribuită fazei amorse [9]. Benzile corespunzătoare biomasei sunt localizate aproape în aceeași poziție cu benzile PP, de exemplu: planul cristalografic (101) corespunzător biomasei este suprapus peste planul cristalografic (110) corespunzător PP.

Gradul de cristalinitate a PP a fost calculat ca fiind 62,8%. Cel mai mare grad de cristalinitate ale biomaselor utilizate a fost înregistrat pentru EG (42,3%), în timp ce pentru celelalte tipuri de biomasă, valorile acestuia au fost mai mici (38,4% pentru NS, 31,4% pentru EnG, 32,4% pentru BR, 32,6% pentru PC și 22,2% pentru GS). La adăugarea biomasei în matricea PP, cristalinitatea crește pentru toate materialele compozite. Cele mai mari valori au fost evidențiate în cazul compozitelor PP/EG și PP/NS, în timp ce valori mai mici s-au înregistrat pentru compozitele PP/PC și PP/GS (Figura V.6).

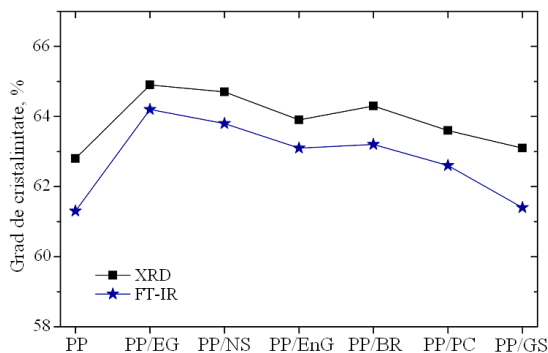


Figura V.6. Gradul de cristalinitate (%) al probelor de PP și PP/biomasă, determinate prin XRD și FT-IR

Această comportare se poate datora faptului că materialul de umplură introdus în matricea PP se include în regiunea amorfă și se comportă ca centri de nucleere [10], în special datorită dimensiunilor mici ale particulelor ($<160 \mu\text{m}$). Aceste observații sunt susținute de microscopia optică, unde un număr mare de cristale mici sunt evidențiate în compozite, spre deosebire de PP. Comparând valorile obținute prin ambele metode (difracția de raze X și spectroscopia FT-IR) se observă o corelație foarte bună între acestea (Figura V.6).

V.1.5. Caracterizarea morfologică a materialelor compozite prin microscopie optică

Morfologia cristalină și dimensiunea medie a cristalitelor din PP și compozitele PP/biomasă au fost examinate prin microscopia optică în lumină normală. În Figura V.8 este prezentată morfologia PP comparativ cu cea a compozitelor PP/EG. Celelalte compozite prezintă o morfologie similară și anume, un număr crescut de cristale mai mici, din acest motiv prezentându-se doar acest compozit drept exemplu.

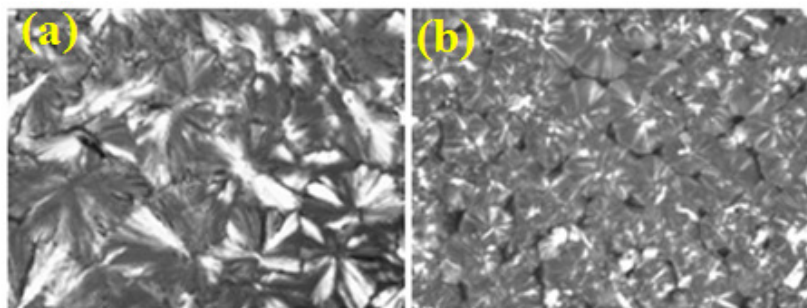


Figura V.8. Morfologia cristalelor PP (a) și PP/EG (b)

Structura birefringentă sferulitică poate fi observată atât pentru PP, cât și pentru compozitul PP/EG. PP prezintă sferulite mai largi, în timp ce sistemul PP/EG prezintă cristale mai mici și mai multe. Se poate remarca de asemenea că numărul sferulitelor este crescut datorită încorporării biomasei de eucalipt drept material de umplură. Acest aspect poate fi atribuit efectului de nucleere a biomasei.

V.1.6. Proprietățile mecanice

a. Rezultatele testelor de tracțiune

Din rezultatele obținute în urma testelor de tracțiune și prezentate în Tabelul V.4 se poate observa că valoarea modulului Young înregistrat pentru compozitul PP/GS descrește comparativ cu cel corespunzător PP datorită prezenței uleiului din sâmburii de strugure care conține acid

linoleic și acționează ca un lubrifiant. Cele mai mari valori ale modulului Young s-au înregistrat în cazul utilizării EnG și BR ca materiale de umplură (PP/EnG, PP/BR). Aceste valori se pot datora unei orientări mai avansate a lanțului polimerului matrice care conduce la creșterea rezistenței compozitelor. În cazul celorlalte compozite (PP/EG și PP/NS), modulul Young este aproximativ egal cu cel al PP, astfel aceste biomase nu au influențat rigiditatea în volum a compozitelor.

Table V.4. Proprietățile mecanice ale sistemelor studiate

Proba	Modulul lui Young (MPa)	Rezistența la tracțiune (MPa)	Alungirea la rupere (%)
PP	1248	31	12.5
PP/EG	1238	23	2.5
PP/NS	1232	19	2.5
PP/EnG	1524	21	2.5
PP/BR	1315	20	2.5
PP/PC	1180	19	2.5
PP/GS	746	15	5.0

Rezistența la tracțiune a compozitelor PP/biomasă prezintă o tendință generală de scădere. Adăugarea a 30 % biomasă în matricea PP a condus la scăderea rezistenței la tracțiune de la 31 MPa pentru PP la 19-23 MPa pentru compozite. Valoarea maximă a rezistenței la tracțiune de 23 MPa a fost înregistrată pentru compozitul PP/EG, iar cea mai mică pentru PP/GS (15 MPa). Efectul încorporării biomasei, utilizată ca material de umplură în cazul de față, este mai pronunțat asupra alungirii la rupere. Această proprietate scade după introducerea materialului lignocelulozic în matricea PP, compozitele devenind mai rigide în comparație cu matricea polimerică.

c. Duritatea Vickers

În Figura V.11 sunt prezentate valorile durității Vickers înregistrate pentru compozitele PP/biomasă cu materiale de umplură diferite. Se observă valori crescute ale durității pentru compozite în comparație cu PP, indicând formarea unor suprafețe cu structură mai rigidă. Cea

mai mare valoare a durtății Vickers a fost evidențiată pentru PP/EG, urmată de PP/PC, care a scăzut apoi în cazul compozitelor PP/BR, PP/NS și PP/EnG. Primul material compozit a înregistrat o valoare a durtății aproape dublă față de durtatea PP.

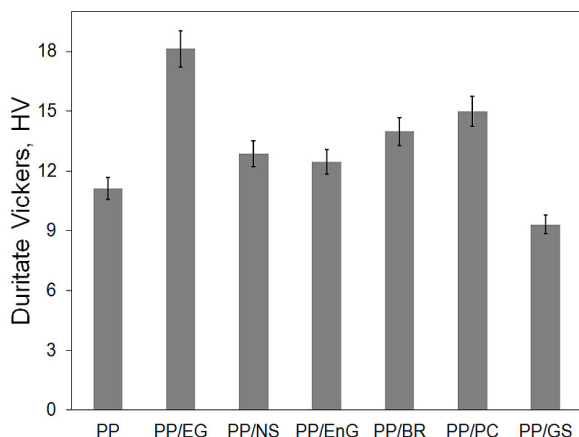


Figura V.11. Variația durtății Vickers în funcție de tipul materialului de umplură

Această comportare se poate datora unei cristalinități crescute în material. Luând în considerare faptul că procentul de biomasă din compozite este același, diferențele între valorile durtății pot fi datorate celor între structura/compoziția biomasei. Biomasa EG este lemn dur și conține aproximativ 64 % carbohidrați și are un indice de cristalinitate crescut de 42,3 % care conduce la creșterea rigidității compozitului PP/EG și în consecință la o valoare mai mare a durtății Vickers. Pe de altă parte, semințele de struguri au aproximativ același conținut de carbohidrați (~ 66 %), însă indicele de cristalinitate este foarte scăzut, astfel că nu influențează valoarea durtății.

V.1.8. Concluzii

S-a observat o creștere a cristalinității compozitelor în comparație cu PP (62,8%) – cea mai mare valoare fiind înregistrată pentru compozitele PP/EG (64,9%) și PP/NS (64,7%), valori mici înregistrându-se pentru compozitele PP/PC (63,6%) și PP/GS (63,1%). Această comportare se poate datora faptului că materialul de umplură introdus în matricea PP poate juca rolul de agent de nucleere, rezultând o creștere a vitezei generale de cristalizare.

Pe baza rezultatelor mecanice se poate menționa că, prin înlocuirea a 30% din PP sintetică derivată din petrol cu materiale regenerabile, compozitele obținute se pot utiliza pentru diverse aplicații unde sunt necesare suprafețe rigide (de exemplu podele, punți sau stâlpi pentru autostrăzi).

V.2. Studiul degradării termice prin analiza TG-FT/IR-MS

V.2.2. Rezultatele termogravimetrice

În Figurile V.14a-c, sunt prezentate curbele termogravimetrice și derivatele acestora, ale materialelor compozite pe bază de PP/biomasă, în comparație cu polipropilena pură.

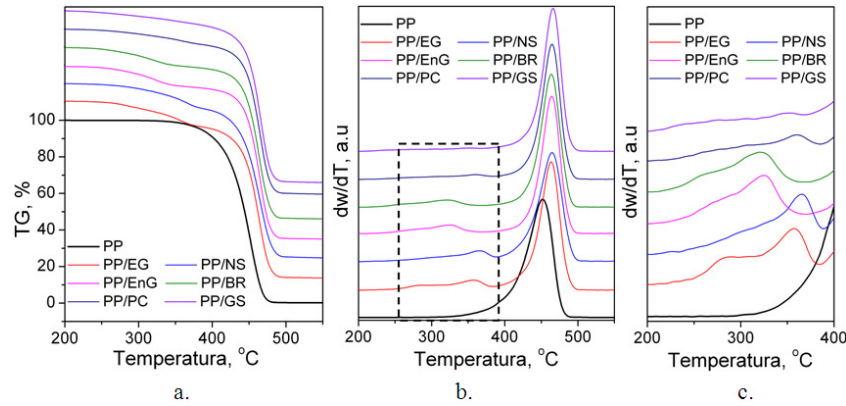


Figura V.14. Curbele TG (a) și DTG (b, c) ale materialelor compozite pe bază de PP și PP/biomasă

Datele termogravimetrice ale materialelor compozite comparativ cu cele obținute pentru componenții puri, indică faptul că degradarea termică a biocompozitelor are loc la temperaturi mai mari față de componenții individuali.

Tabel V.6. Intervalele de temperatură și pierderea de masă corespunzătoare etapelor de descompunere a PP și compozitelor PP/biomasă [11]

Proba	Procesul 1					Procesul 2				w_r (wt %)
	T_i (°C)	T_{sh} (°C)	T_m (°C)	T_f (°C)	Δw (wt %)	T_i (°C)	T_m (°C)	T_f (°C)	Δw (wt %)	
PP	–		–	–	–	340	452	486	99.3	0.7
PP/EG	210	290	358	383	14.5	389	464	500	82.4	3.1
PP/NS	211	299	364	386	14.2	390	463	500	81.4	4.4
PP/EnG	197	290	325	370	11.4	389	464	500	82.9	5.7
PP/BR	208	273	323	368	11.4	390	463	500	82.9	5.7
PP/PC	203	310	360	385	8.9	391	464	500	81.5	9.6
PP/GS	194	304	362	377	8.02	392	465	500	86.4	5.54

T_i – temperatura corespunzătoare începerii procesului de descompunere, T_m – temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere, T_f – temperatura corespunzătoare încheierii fiecărei etape termogravimetrice, Δw – pierderea de masă la finalul etapei de degradare, w_r – reziduiul carbonic la 630 °C.

Acest efect poate fi explicat prin faptul că impregnarea sau acoperirea biomasei de către PP, depinde de tipul de biomasă și de interacțiunile dintre componenții individuali în timpul procesului de descompunere. Matricea de PP (care este mult mai stabilă termic) acoperă particulele de biomasă, intrând parțial și în porii acestora [12], astfel la temperaturi scăzute (prima etapă TG/DTG) se formează ca o barieră fizică împotriva transportului produșilor volatili, conducând la încetinirea procesului de degradare termică al biomasei. Începutul descompunerii termice a matricii de PP are loc la temperaturi mai mari (~ 340 °C), proces ce se suprapune cu viteza maximă de descompunere a ligninei (componenta din biomasă cea mai stabilă termic). Radicalii formați prin degradarea PP ar putea avea rol de agent de reducere pentru structurile pe bază de oxigen ale compușilor volatili de degradare din lignină și degradarea rezidului din biomasă, în loc să atace lanțul macromolecular al PP propagând degradarea polimerului sintetic. Astfel, are loc fenomenul de stabilizare al matricii PP, confirmat de către masa reziduală formată la sfârșitul procesului de degradare (ultima coloană în Tabelul V.6), pentru care s-au înregistrat valori mai mici în comparație cu cele obținute pentru masa reziduală a componenților individuali.

V.2.3. Analiza FT-IR

Din spectrele 3D se observă că descompunerea termică a PP are loc într-o singură etapă la temperaturi $T > 350$ °C (Figura V.15a), în timp ce descompunerea materialelor compozite se desfășoară în două etape (Figura V.15b), dintre care prima etapă are loc în intervalul de temperatură 190 - 380 °C, iar a doua etapă la $T > 385$ °C. Aceste rezultate se corelează cu datele obținute prin analiza TG/DTG.

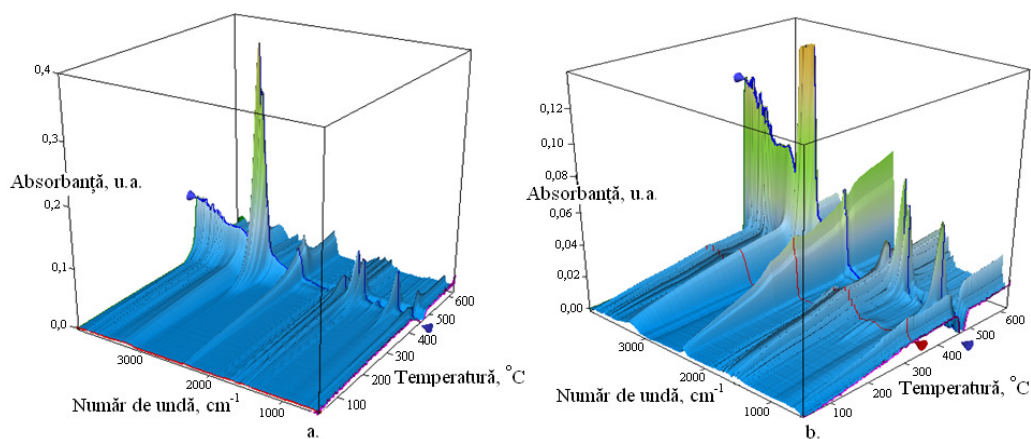


Figura V.15. Spectrele FT-IR 3D ale gazelor eliberate în timpul descompunerii termice pentru a) PP și b) PP/BR [13]

Evoluția în funcție de timp sau temperatură a benzilor caracteristice probelor de biomasă (1109 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} și 1772 cm^{-1}) – Figura V.19a-c, indică anumite tendințe în funcție de tipul de biomasă (proveniență). Mai mult decât atât, timpul de start al evoluției acestor benzi este diferit, banda de la 2954 cm^{-1} caracteristică PP (Figura V.19d) este deplasată spre temperaturi/timp mai mari în cazul materialelor biocompozite datorită efectului de stabilizare al biomasei asupra matricii polimerice, în a doua etapă de descompunere.

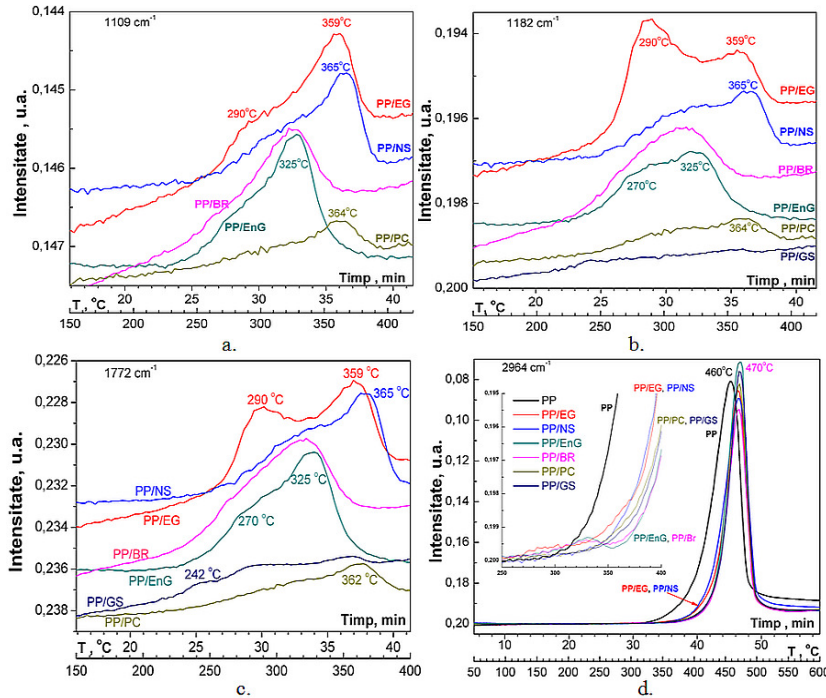


Figura V.19. Evoluția în funcție de timp/temperatură a benzilor: (a) 1109 cm^{-1} ; (b) 1182 cm^{-1} ; (c) 1772 cm^{-1} și (d) 2954 cm^{-1} în timp procesului de descompunere a materialelor compozite PP/biomasă

Se poate remarcă cu ușurință faptul că evoluția compușilor ce conțin vibrații caracteristice grupărilor funcționale la 1109 cm^{-1} (atribuită vibrațiilor de deformare ale grupării C-O-H), la 1182 cm^{-1} (atribuită vibrațiilor de alungire ale grupării C-O-C) și la 1772 cm^{-1} (sau 1733 cm^{-1}) prezintă intensități mai mici pentru PP/PC și PP/GS, intensități medii pentru PP/BR și PP/EnG care prezintă și două picuri corespunzătoare biomasei vegetale, evoluția fiind mai rapidă în cazul compozitelor conținând deșeuri de biomasă lemnoasă (PP/EG și PP/NS). Timpul în care a fost evidențiată evoluția benzilor corespunzătoare produșilor volatili rezultați din descompunerea biomasei variază de la 19 la 24 min. Banda 2954 cm^{-1} atribuită vibrațiilor de alungire asimetrice ale grupării CH_3 apare după aproximativ 30 min în PP și după 32-35 min în cazul biocompozitelor.

V.2.4. Rezultatele MS

Spectrogramele descriu abundența relativă a ionilor (curentul măsurat) în funcție de raportul m/z . Ca exemplu, în Figura V.20 este reprezentat grafic evoluția spectrelor MS ale PP la temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere și pentru materialul compozit PP/BR la cele trei temperaturi corespunzătoare vitezei maxime de descompunere a hemicelulozelor și celulozei (275 și 325 °C) și temperatura atribuită etapei principale de degradare (465 °C). În Figura V.20, semnalele MS înregistrate în timpul procesului de degradare termică, sunt reprezentate în funcție de timp sau temperatură.

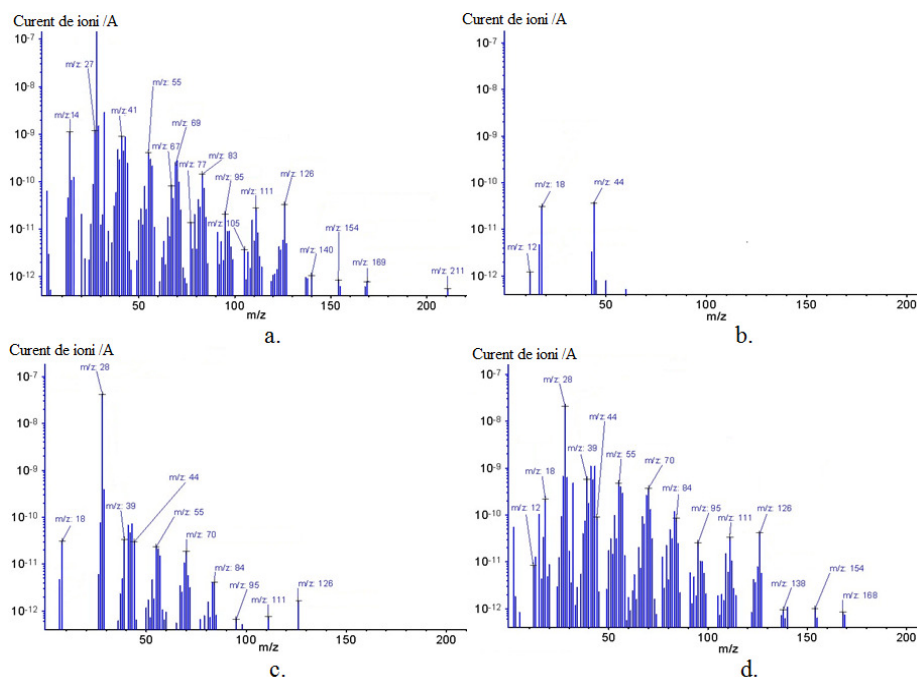


Figura V.20. Spectrul de masă al produșilor de piroliză pentru (a) PP (452 °C), (b) PP/BR (275 °C), (c) PP/BR (325 °C), (d) PP/BR (465 °C)

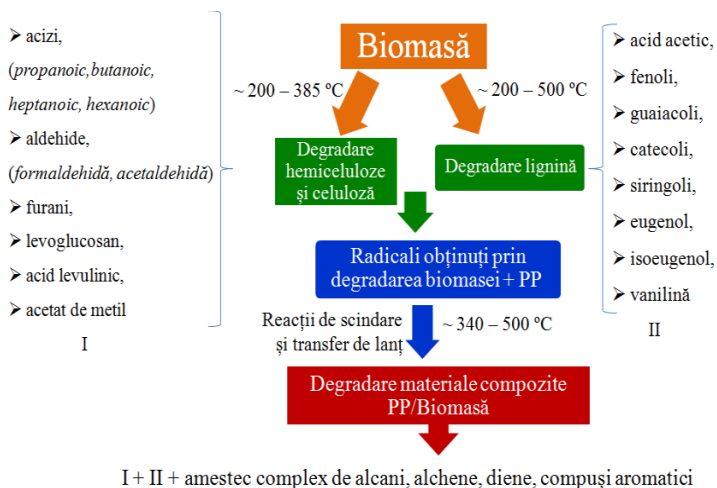
Produșii volatili formați acoperă o zonă largă de valori ale m/z , cuprinse între 12 și 211 (Figura V.20a). Se observă din spectru că fragmentul ionic cu intensitatea cea mai mare este $m/z = 28$, ce poate fi atribuit în principal monoxidului de carbon dar și fragmentului ionic $C_2H_4^+$, ce poate să apară din etan, etilenă, propilenă și alte structuri alifatiche. De asemenea, se evidențiază evoluția următoarelor fragmente: $m/z = 15$ și 16 , caracteristice structurilor alifatiche și anume CH_3^+ și CH_4^+ ; fragmentele cu $m/z = 39$, 41 și 42 sunt atribuite radicalilor alilici; cele cu $m/z = 43$ sunt atribuite $C_3H_7^+$ din n/pentan; $m/z = 56$ este atribuit cationului $C_4H_8^+$, $m/z = 69$, 70 atribuite

cationilor $C_5H_9^+$ și $C_5H_{10}^+$. Se observă semnale de intensitate slabă, cu $m/z = 53, 77$ și 91 , ce pot fi atribuite compușilor aromatic mononucleari.

În cazul materialelor compozite, în spectrul MS la temperaturi scăzute (275 și 325 °C - Figura V.20 b și c) se evidențiază mai puține semnale ce pot fi atribuite compușilor volatili obținuți prin descompunerea biomasei, față de spectrul MS înregistrat la temperaturi mari (465 °C - Figura V.20d) care este similar cu cel al PP (Figura V.20a).

Precum se observă din Figura V.20b, procesul de descompunere ce are loc la temperaturi mai mici de 300 °C, este evidențiat prin fragmente ionice cu $m/z = 17, 18, 43, 44, 45$ și 60 ce pot fi atribuite cationilor $OH, H_2O^+, CH_3O^+, CO_2^+, C_2H_5O^+$ și CH_3COOH^+ . La 325 °C se evidențiază fragmente ionice cu $m/z = 18, 27, 28, 43, 44, 55, 60, 69$ și 84 , ce pot fi atribuite cationilor $H_2O^+, C_2H_3^+, CO^+/C_2H_4^+, C_2H_3O^+/C_3H_7^+, CO_2^+/C_2H_4O^+, C_3H_3O^+, C_2H_4O_2^+, C_4H_5O^+$ și $C_5H_8O^+$ (Figura V.20c). Printre principalii produși de degradare se pot număra și levoglucosanul ($m/z 60, 57, 73$) și acidul levulinic ($m/z 43, 56, 73$) ce apar ca urmare a procesului de degradare al componentei celulozice din biomasă.

Formarea unui amestec complex de produși volatili, precum și influența reciprocă a proceselor de descompunere ale biomasei și PP, pot fi explicate prin examinarea mecanismului de reacție a celor doi componenți. Precum s-a precizat deja, este general acceptat faptul că degradarea termică a PP are loc prin scindarea întâmplătoare a lanțului polimeric, printr-un mecanism radicalic - Schema V.1 (adaptat după schema propusă de Sharypov [14]).



Schema V.1. Posibilul mecanism al degradării termice a materialelor compozite pe bază de PP/biomasă

Reacțiile de scindare în poziția β și de transfer de lanț ale radicalilor secundari, conduc la formarea de produși oligomerici cu $3n$ atomi de carbon (n , numărul de unități monomerice). Formarea acestor compuși a fost arătată prin ambele analize spectrometrice (IR și MS). Acești compuși se formează cu ușurință în urma reacțiilor intramoleculare ale radicalilor secundari. Toate aceste procese ce au loc simultan, sunt evidențiate printr-o singură etapă a pierderii de masă (Figura V.14). Reducerea masei moleculare are loc la temperaturi mai mici, procesul de volatilizare având loc la temperaturi mai mari de $340\text{ }^{\circ}\text{C}$.

V.2.5. Concluzii

S-a demonstrat că materialul lignocelulozic are o influență semnificativă asupra mecanismului de degradare al PP. S-a observat o creștere a stabilității termice pentru materialele compozite în comparație cu PP. Acest comportament poate fi explicat prin faptul că matricea de PP are rol de barieră fizică, iar la temperaturi scăzute împiedică degajarea produșilor volatili formați prin descompunerea biomasei.

Din spectrele FT/IR-MS s-a evidențiat că principalii produși volatili obținuți prin procesul de degradare al materialelor compozite PP/biomasă, sunt H_2O , CO_2 , CO , formaldehidă, metanol, acid acetic, aldehide, furani, guaiacoli, catecoli, ce corespund descompunerii biomasei și un interval larg de hidrocarburi ce pot fi atribuite descompunerii matricii polipropilenice.

S-a evidențiat pentru materialele compozite că emisia compușilor volatili este particulară pentru fiecare tip de biomasă astfel: PP/PC și PP/GS < PP/BR și PP/EnG < PP/NS și PP/EG.

CAPITOLUL VI. AMESTECURI POLIMERICE PE BAZĂ DE POLI(ALCOOL VINILIC) ȘI CHITOSAN

VI.1.3. Spectroscopia FT-IR

Spectrul IR al filmului de PVA pur (Figura VI.3) prezintă următoarele benzi caracteristice: banda de la 3325 cm^{-1} ce este atribuită grupărilor hidroxil implicate în legături de hidrogen intramoleculare și intermoleculare iar banda de la 1430 cm^{-1} este atribuită oscilațiilor de balansare ale grupării OH; benzile prezente la 2939 și 2911 cm^{-1} sunt atribuite oscilațiilor de alungire simetrică, respectiv asimetrică a legăturilor C-H; benzile de la 1735 cm^{-1} și 1574 cm^{-1} sunt atribuite legăturii C=O din resturile acetat ale PVA-ului ca urmare a procesului de sinteză al polimerului prin reacția de hidroliză a poli(acetatului de vinil).

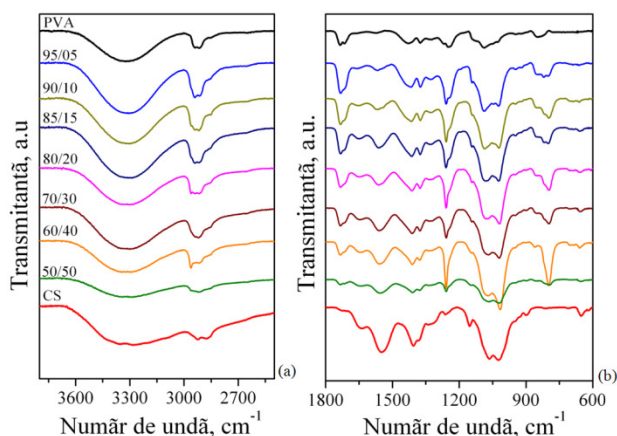


Figura VI.3. Spectrele FT-IR pentru componenții puri, PVA, CS și amestecurile acestora în domeniul de undă $3700\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ (a) și $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (b)

Benzile de la 1430 , 1331 , 1248 , 1090 și 847 cm^{-1} sunt atribuite $\delta(\text{CH-OH})$, $\delta(\text{CH-OH})$, $\omega(\text{CH})$, $\nu(\text{C-O})$ și respectiv $\nu(\text{C-C})$ [15], în timp ce banda de la 1142 cm^{-1} este o măsură a gradului de cristalinitate al polimerului și de asemenea prezența acestei benzi indică un posibil mecanism de absorbție datorat atomilor de oxigen.

Precum se observă din Figura VI.3, spectrul IR al filmului pe bază de CS pur, prezintă o bandă largă la 3320 cm^{-1} , atribuită vibrațiilor de alungire ale grupării OH. De asemenea este evidențiată banda de la 1560 cm^{-1} ce este atribuită oscilațiilor de îndoire ale grupării NH din amidă II (NH_2), în timp ce banda de intensitate redusă de la 1647 cm^{-1} este atribuită oscilațiilor de alungire ale grupării aminice acetilate din chitină (O=C-NHR), indicând faptul că proba nu este complet deacetilată (chitosanul utilizat în acest studiu prezintă un grad de deacetilare cuprins între 75-85%). Benzile de la 1152 cm^{-1} (vibrații de alungire antisimetrică a punții C-O-C), 1066 cm^{-1} și 1023 cm^{-1} (vibrații ale catenei principale, care implică vibrații de alungire ale legăturii C-O suprapuse cu vibrații de alungire a grupării $-\text{NH}_2$) sunt caracteristice structurii zaharidice a chitosanului.

În cazul spectrelor IR ale filmelor pe bază de PVA și CS, odată cu creșterea conținutului de CS în amestec, este evidentă o deplasare a benzii de la $\sim 3312\text{ cm}^{-1}$ către numere de undă mai mici, fiind posibilă datorită oscilațiilor de alungire ale grupării hidroxil ($-\text{OH}$) din PVA și respectiv a aminei secundare ($-\text{NH}$) din CS. Mai mult decât atât prezența benzii de la $\sim 1060\text{-}1083\text{ cm}^{-1}$ indică asociații între oscilațiile de alungire ale legăturii O-H și oscilațiile de alungire ale grupării $-\text{NH}_2$. În cazul filmelor pe bază de PVA/CS, odată cu creșterea conținutului de CS în amestec, are loc o ușoară deplasare a benzii atribuite oscilațiilor de alungire a grupării NH (amidă II) (1560 cm^{-1}) spre numere de undă mai mari. Banda de la $\sim 840\text{ cm}^{-1}$ atribuită

oscilațiilor de alungire ale grupării C–C, odată cu creșterea conținutului de CS în amestec, se deplasează spre numere de undă mai mici și dispare în cazul filmului de CS pur și respectiv a probei pe bază de PVA/CS 50/50. Aceste observații indică faptul că au loc interacțiuni componenții puri (PVA și CS) datorate este cel mai probabil, formării de legături intermoleculare de hidrogen între grupările hidroxil din PVA și respectiv amino din CS.

VI.1.4. Caracterizarea termică a sistemelor pe bază de PVA și CS

VI.1.4.1. Studiile DSC și DMTA

Caracterizarea termică a sistemelor obținute s-a efectuat cu ajutorul analizelor DSC, DMTA și TG/DTG.

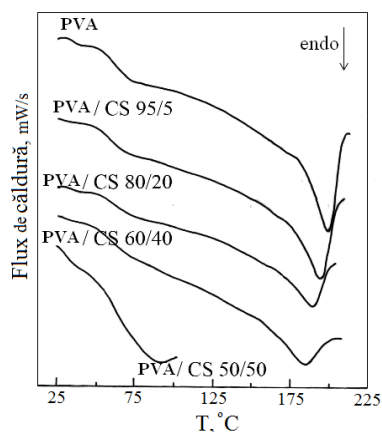


Figura VI.4. Curbele DSC ale filmelor pe bază de PVA și CS

Curbele DSC ale filmelor pe bază de PVA se evidențiază printr-o scădere bruscă a fluxului de căldură, ce poate fi atribuită tranziției sticloase (T_g), calculată la ~ 60 °C. Pe curba DSC apare un pic endotermic cuprins în intervalul de temperatură 180-190 °C, ce este atribuit procesului de topire (T_m) al poli (alcoolului vinilic). Pe de altă parte, chitosanul are o structură rigidă a lanțului macromolecular, având legături puternice de hidrogen inter și intra moleculare și astfel tranzițiile de fază ale acestui polimer (T_g și T_m) nu pot fi detectate prin analiza DSC

Modulul de pierdere (G'') (Figura VI. 5a) și $\tan \delta$ (Figura VI. 5b) sunt reprezentate grafic în funcție de temperatură pentru PVA și filmele pe bază de PVA și CS.

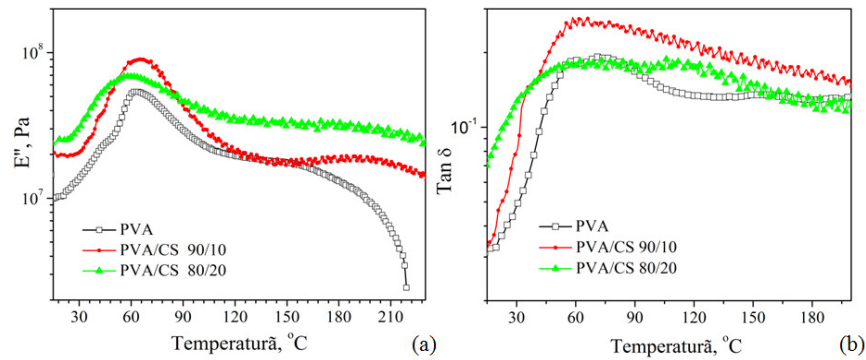


Figura VI.5. Curbele DSC ale filmelor pe bază de poli (alcool vinilic) și chitosan [16]

Forma curbelor DMTA este asemănătoare, indicând faptul că au loc același tip de tranziții pentru toate sistemele studiate. S-a identificat o temperatură de tranziție/relaxare din curbele modulului de pierdere și respectiv din tan delta.

Rezultatele obținute prin cele două metode de analiză termică (DSC și DMTA) indică o scădere a valorilor caracteristice temperaturii de tranziție sticloasă (T_g) și a temperaturii de topire (T_m) la creșterea conținutului de chitosan în amestec. Scăderea temperaturii de topire poate fi corelată cu scăderea gradului de cristalinitate în amestecurile PVA/CS [17]. Deasemenea acest comportament poate fi datorat interacțiunilor dintre componenți, evidențiindu-se o compatibilitate parțială între componenți. Curbele tan delta (Figura VI. 5b), indică o temperatură de tranziție la ~ 69 °C, ce corespunde temperaturii de vitrifiere a PVA-ului. Este cunoscut faptul că analiza DMA detectează procesele de tranziție/relaxare ale polimerilor cu sensibilitate de ~ 10 - 100 ori mai mare comparativ cu metoda DSC [18].

V.1.5. Proprietățile reologice

Variația vâscozității dinamice, η (capacitatea unor soluții de a se opune curgerii, fiind rezultatul interacțiunilor și a forțelor de frecare care apar între moleculele lichidului), în funcție de viteza de forfecare ale soluțiilor de polimeri puri și respectiv a amestecurilor dintre aceștia, este redată în Figura VI.7.

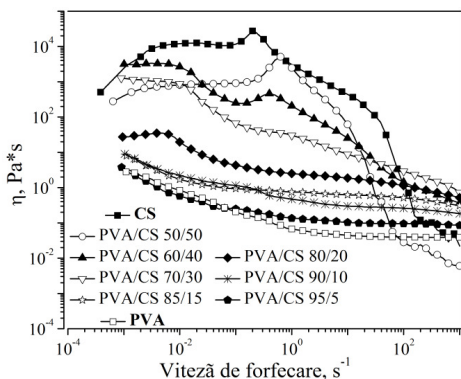


Figura VI.7. Variația vâscozității dinamice cu viteza de forfecare

Sistemele studiate manifestă vâscozități mari la viteze de forfecare reduse și vâscozități mici la viteze de forfecare ridicate, fiind tipice soluțiilor care prezintă fenomenul de-a se fluidiza (subția – „shear thinning”) prin forfecare, manifestând astfel un comportament ne-Newtonian (pseudoplastic). Soluția de chitosan are cea mai mare vâscozitate, iar soluția de PVA cea mai mică. Curbele amestecurilor se situează între curbele componentelor.

Pentru a obține informații despre compatibilitatea componentelor în amestec, din curbele reologice (Figura VI.6), s-au citit valorile vâscozității dinamice la viteze mici de forfecare ($\gamma = 0,01 \text{ s}^{-1}$), precum la viteze mai mari de forfecare ($\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$) și s-au reprezentat grafic în funcție de compoziția amestecurilor (Figura VI.8)

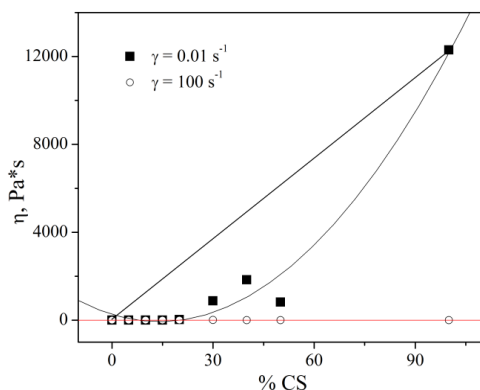


Figura VI.8. Vâscozitatea dinamică funcție de compoziția amestecului

Din Figura VI.8, se observă că pentru sistemele studiate, odată cu creșterea conținutului de CS în amestec, are loc scăderea vâscozității. Valorile mici ale vâscozității ar putea fi un indiciu că la viteze mici de forfecare are loc separare de fază a componentelor, în timp ce la viteze mari de forfecare amestecurile devin mai omogene.

Comportamentul reologic al soluțiilor de polimeri este influențat și **de temperatură**. Astfel, în Figura VI.11, este prezentată variația vâscozității cu temperatura pentru amestecurile pe bază de PVA/CS.

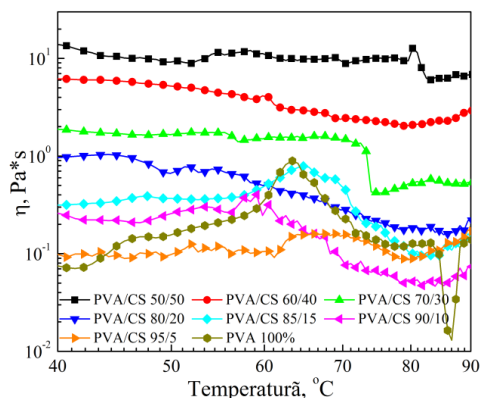


Figura VI.11. Variația vâscozității dinamice cu temperatura

Din Figura VI.11, se poate observa că, toate probele prezintă o tranziție în jurul temperaturii de 69 °C, ce poate fi atribuită temperaturii de tranziție sticloasă a PVA-ului [19]. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele obținute prin analiza DSC și DMTA, astfel că odată cu creșterea conținutului de CS în amestec, valoarea Tg scade, prin urmare amestecurile obținute sunt parțial compatibile.

VI.1.6. Concluzii

Au fost sintetizate filme pe bază de poli (alcool vinilic)/chitosan (PVA/CS), prin metoda turnării soluției pe plăci de sticlă urmată de evaporarea solventului, obținându-se filme transparente, uniforme, de culoare gălbuie.

Amestecurile pe bază de PVA/CS în diferite rapoarte de amestecare, prezintă moduli dinamici (G' și G'') cu valori superioare comparativ cu poli (alcoolul vinilic) pur. S-a înregistrat o scădere a temperaturii sticloase odată cu creșterea conținutului de chitosan.

În stare lichidă, amestecurile prezintă un comportament vâsco-elastic cu caracter dominant de gel devenind mai compacte cu creșterea conținutului de chitosan. Amestecurile pe bază de poli (alcool vinilic)/chitosan pot fi propuse ca materiale pentru industria alimentară, ca ambalaje bioactive, membrane pentru purificarea apelor uzate, sisteme de transport a principiilor active în medicină și farmacie.

VI.2. Biomateriale pe bază de nanocompozite poli(alcool vinilic)/chitosan/montmorilonit preparate prin metoda îngheț/dezgheț

Metoda îngheț/dezgheț este una dintre metodele fizice în urma căreia prin cicluri succesive de îngheț/dezgheț se pot obține materiale polimerice tip rețele interpenetrare.

VI.2.2. Caracterizarea hidrogelurilor pe bază de PVA prin tehnica de imagistică chimică în infraroșu apropiat (CI-NIR)

Distribuția argilei C30B în matricea polimerică PVA/CS, precum și omogeneitatea componentelor, a fost estimată cu ajutorul imagisticii chimice în domeniul infraroșu apropiat folosind două modele: regresia prin metoda celor mai mici pătrate și analiza discriminantă (PLS-DA) și analiza componentelor principali (PCA).

Raportul distribuției componente polimerice a IPN hibride, pe baza analizei spectrelor NIR și componenta anorganică s-a putut vizualiza pe hărțile de imagistică chimică – Figura VI.12.

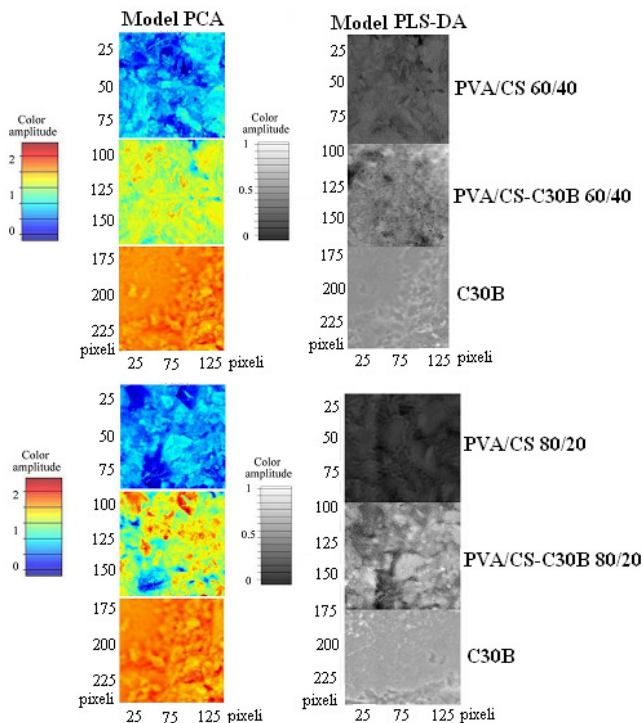


Figura VI.12. Modelele PCA și PLS-DA pentru bionanocompozitele PVA/CS-C30B 60/40 și 80/20

Imaginile redată prin culoarea portocaliu, reprezintă imaginea optică a nanoargilei tip montmorilonit. Culoarea galben a imaginilor ce reprezintă hidrogelurile nanocompozite, evidențiază distribuția argilei în matricea polimerică. În cazul hidrogelului nanocompozit cu 20 % CS-C30B – Figura VI.12a, prelucrarea optică pe baza modelului PCA, relevă existența unor

zone alternative de argilă, în stare aglomerată în matricea polimerică. Pentru proba cu un conținut de 40 % CS-C30B, argila C30B este relativ uniform distribuită în matricea polimerică, ceea ce indică faptul că 2,2 % reprezintă o concentrație optimă a materialului anorganic pentru a obține un material hibrid uniform – Tabel VI.6.

Tabel VI.6. Predicția componentelor rețelei hibride multicomponente

Proba	Matricea polimerică (%)	Argila C30B (%)	Conținutul experimental de argilă din hidrogel (g)
PVA/CS-C30B 60/40	98,68 ± 1,63	2,2 ± 0,03	2,66
PVA/CS-C30B 80/20	98,15 ± 2,71	1,8 ± 0,1	1,33
PVA/CS-C30B 90/10	98,7 ± 0,2	0,89 ± 0,014	0,66
PVA/CS-C30B 95/05	99,27 ± 0,56	0,65 ± 0,23	0,33

V.2.4. Caracterizarea morfologică a hidrogelurilor pe bază de PVA prin microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Figura VI.14 reprezintă imaginile SEM ale bionanocompozitelor, pe bază de poli (alcool vinilic), chitosan și argilă C30B, obținute la mărirea de 2500 X.

b) 40 μm

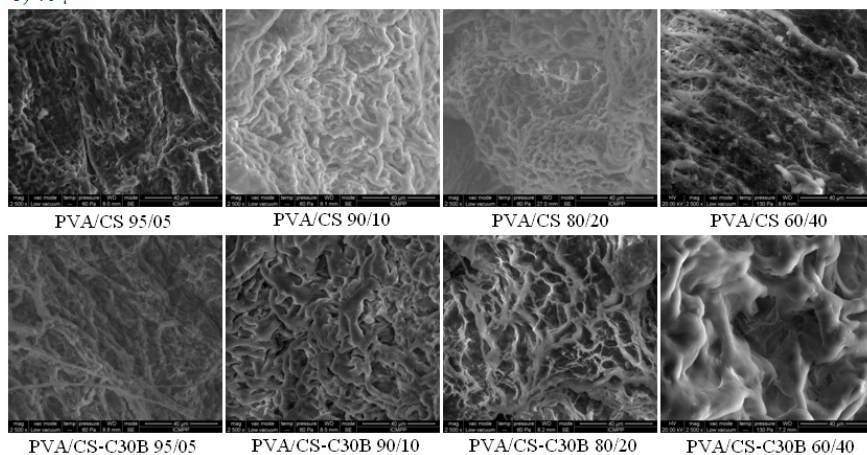


Figura VI.14. Imaginile SEM ale hidrogelurilor pe bază de poli (alcool vinilic), chitosan și argilă C30B la mărirea de 2500X

Din imaginile SEM ale bionanocompozitelor ce conțin argilă în matricea polimerică se observă o morfologie mai omogenă în comparație cu hidrogelurile fără argilă. Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin metoda difracției de raze X.

V.2.5. Caracterizarea structurală a hidrogelurilor hibride pe bază de PVA prin difracția de raze X (XRD)

Pentru obținerea bionanocompozitelor polimer/argilă este important de aflat gradul de intercalare/exfoliere și respectiv influența acestuia asupra proprietăților materialelor nanocompozite.

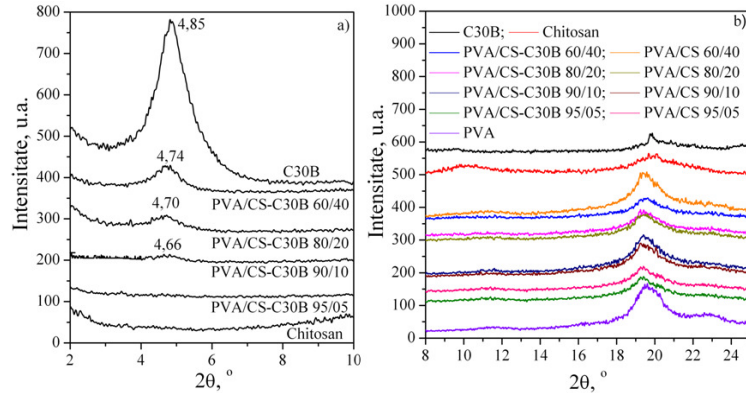


Figura VI.15. Difractogramele de raze X ale hidrogelurilor nanocompozite pe bază de poli (alcool vinilic), chitosan și argilă, în două regiuni ale unghiului θ

În Figura VI.15 sunt prezentate difractogramele componentelor pure, precum și a bionanocompozitele pe bază de PVA, CS și argilă. Curba de raze X a argilei C30B pură, prezintă o bandă de reflexie la un unghi de $2\theta = 4,85^\circ$, corespunzând unei distanțe interspațiale de 1,81 nm, determinată utilizând legea lui Bragg, $2d\sin\theta = \lambda$.

Curba de raze X a CS pur prezintă două picuri de reflexie la $2\theta = 10,1^\circ$ și $19,7^\circ$ în timp ce PVA prezintă o bandă largă la $2\theta = 19,65^\circ$ și un umăr la $2\theta = 22^\circ$, caracteristic PVA-ul cristalin [20]. În cazul argilei C30B, valoarea unghiului θ scade de la $2\theta = 4,85^\circ$ la $2\theta = 4,66^\circ$ iar distanța dintre planele cristaline (d_{001}) a fost lărgită de la 1,81 nm la 1,89 nm (Tabel VI.8), indicând o bună intercalare a chitosanului între straturile montmorilonitice și formarea unei nanostructuri.

Tabel VI.8. Valorile obținute pentru unghiurile 2θ și distanțele interplanare ale nanocompozitelor pe bază de PVA, CS și argilă C30B

Proba	2θ [deg]	d_{001} [nm]
C30B	4,85	1,81
PVA/CS-C30B 60/40	4,74	1,86
PVA/CS-C30B 80/20	4,70	1,87
PVA/CS-C30B 90/10	4,66	1,89
PVA/CS-C30B 95/05	-	-
CS	-	-

În cazul PVA-ului valoarea unghiului de la $2\theta = 19,65^\circ$ scade la $2\theta = 19,34^\circ$ odată cu adăugarea de chitosan și argilă în compoziția hidrogelurilor.

V.2.7.3. Comportarea reologică

În Figurile VI.20 este reprezentat grafic variația modurilor de pierdere și stocare în funcție de viteza unghiulară pentru hidrogelurile pe bază de PVA/CS cu și fără argilă, în diferite rapoarte. S-a urmărit comportamentul vâsco-elastic al bionanocompozitelor reticulate fizic, pe bază de PVA, CS cu și fără argilă, obținute prin metoda îngheț-dezgheț.

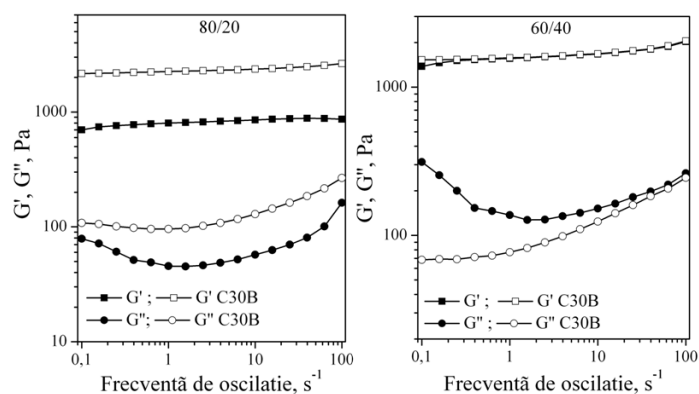


Figura VI.20. Variația modurilor de pierdere și stocare în funcție de viteza unghiulară pentru hidrogelurile pe bază de PVA/CS cu și fără argilă, în cazul sistemelor cu PVA

Curbele modurilor dinamici ale sistemelor prezintă caracter vâsco-elastic similar, predominant gel, $G' > G''$ - Figura VI.20. Deasemena prin încorporarea argilei C30B în matricea polimerică, se observă o ușoară creștere a modurilor dinamici, indicând obținerea de membrane moi și foarte elastice. Caracterul elastic este dominant, datorită stocării de energie de către rețeaua formată, care se traduce prin creșterea G' .

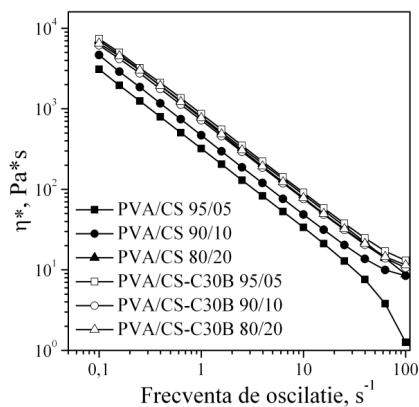


Figura VI.21. Variația vâscozității complexe în funcție de frecvența unghiulară pentru bionanocompozitele pe bază de PVA/CS cu și fără argilă C30B

În Figura VI.21 se arată variația vâscozității complexe în funcție de frecvența de oscilație pentru bionanocompozitele pe bază de PVA/CS cu și fără argilă C30B. Vâscozitatea complexă

scade odată cu creșterea frecvenței unghiulare, atribuită așa numitului fenomen de subțiere (*thinning behaviour*) și crește la adăugarea nanoargilei.

V.2.8. Concluzii

Au fost sintetizate noi hidrogeluri pe bază de PVA/CS cu și fără argilă Cloisite C30B, în diferite rapoarte de amestecare, prin expunere la trei cicluri alternative de îngheț-dezgeț.

Studiile de morfologie electronică de baleiaj au evidențiat obținerea de hidrogeluri cu structură mai omogenă, odată cu adăugarea de argilă în structura nanocompozitelor. Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin metoda difracției de raze X. Caracteristici fizice, mecanice și termice superioare ale hidrogelurilor pe baza de poli (vinil alcool)/chitosan s-au îmbunătățit suplimentar prin încorporarea de nanoparticule (montmorilonit). Mărirea interspațiilor din zonele cristaline pentru nanocompozitele obținute indică formarea unei nanostructuri intercalate. Membranele obținute au indicat o creștere a stabilității termice, precum și a proprietăților mecanice, odată cu încorporarea argilei în matricea polimerică.

CAPITOLUL VII. DEGRADABILITATEA BIOCOMPOZITELOR

VII.1. Studiul influenței radiațiilor gama asupra polipropilenei (PP) și a materialelor compozite pe bază de PP/biomasă

Realizarea de materiale degradabile din compozite poliolefinice necesită inițierea degradării pentru a controla perioada de degradabilitate. În cadrul prezentei teze s-a utilizat procesul de iradiere gama la doze mici de iradiere pentru materialele pe bază de PP și biomasă, aceasta din urmă cu un conținut diferit de lignină, care după cum se știe poate juca rol de antioxidant.

VII.1.3. Caracterizarea structurală a materialelor compozite iradiate, prin difracția de raze X (XRD)

Cum a fost deja prezentat, gradul de cristalinitate crește în prezența biomasei care acționează ca agent de nucleere [21], însă descrește cu creșterea dozei de iradiere – Tabel VII.1. Scăderea cristalinității poate fi explicată prin reducerea dimensiunii cristalitelor din probele

studiate datorită procesului de degradare care apare în timpul iradierii γ și conducând la creșterea regiunii amorfe – Tabel VII.1.

Tabel VII.1. Gradul de cristalinitate ale materialelor compozite pe bază de PP și PP/biomasă

Proba	PP			PP/EG			PP/PC			PP/BR		
Doza de iradiare, kGy	0	30	60	0	30	60	0	30	60	0	30	60
<i>CI, %</i>	65.9	65.0	64.2	67.3	64.6	63.8	66.0	63.6	63.0	66.2	63.9	63.2

VII.1.4. Investigarea morfologiei suprafeței prin microscopia electronică de baleiaj

În Figura VII.4 sunt redate fotografiile SEM realizate pe suprafața probelor de PP și PP/biomasă iradiate și neiradiate. Materialele compozite neiradiate au fost considerate probe de referință. Din Figura VII.4 se observă că probele neiradiate prezintă o suprafață omogenă, fără diferențe semnificative între probele de analizat. Prin aplicarea radiațiilor gama de 30 kGy se formează la suprafața materialelor mici particule și de asemenea mici fisuri. Odată cu creșterea dozei de iradiere, suprafața materialelor studiate devine rugoasă și deteriorată. Mai mult decât atât, în cazul materialelor biocompozite se observă că procesul de iradiere acționează diferit asupra acestor materiale. PP/EG este cel mai rezistent material în urma expunerii la radiații gama, în comparație cu celelalte două biocompozite, în cazul cărora deteriorări semnificative se observă pentru PP/PC la 60 kGy, în timp ce suprafața materialul compozit PP/BR începe să se deterioreze la doze mai mici de radiații (30 kGy). Astfel, putem spune că eucaliptul reduce efectul iradierii și un motiv ar putea fi faptul că eucaliptul conduce la scăderea vitezei de difuzie a oxigenului și scade potențialul de degradare oxidativă al matricii de polipropilenă.

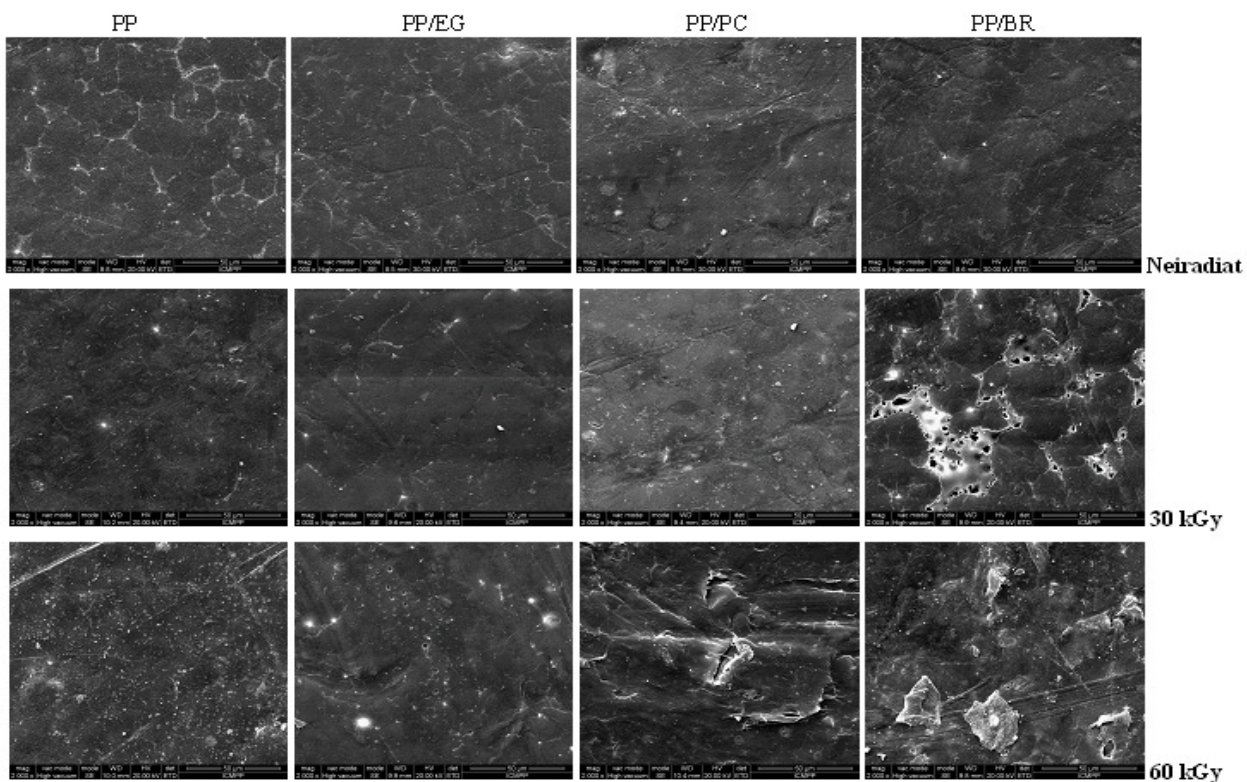


Figura VII.4. Imaginile SEM realizate pe suprafața probelor de PP și PP/biomasă iradiate și neiradiate

VII.1.5. Determinări de unghi de contact

În cazul PP iradierea nu a afectat semnificativ valorile unghiului de contact cu apa, în schimb pentru compozitele PP/biomasă s-au înregistrat scăderi importante ale valorilor unghiului de contact pentru probele iradiate, comparativ cu cele neiradiate - Figura VII.5.

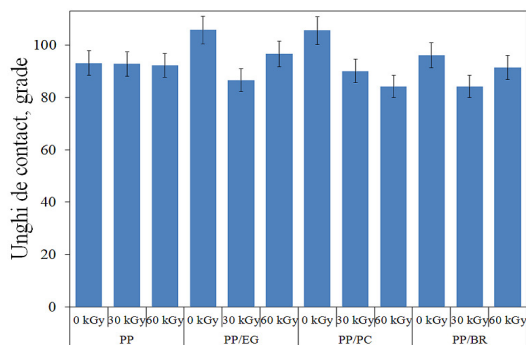


Figura VII.5. Valorile unghiului de contact ale materialelor compozite neiradiate și iradiate

Cea mai semnificativă scădere a valorii unghiului de contact a fost înregistrată în cazul PP/PC de la 105,5° pentru proba neiradiată la 84,15° pentru compozitul iradiat la o doză de 60

kGy. Această scădere a unghiurilor de contact pentru compozitele iradiate denotă faptul că umectarea suprafeței probelor este modificată prin iradiere gama datorită formării grupelor chimice hidrofile, în timp ce creșterea unghiului de contact la doze mai mari înregistrate în cazul materialului compozit PP/EG poate fi cauzată de procesul de reticulare la suprafață a acestui material.

VII.1.6. Evaluarea influenței radiațiilor gama asupra proprietăților structurale prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

În Figura VII.7 este reprezentat grafic evoluția conținutului de carbonil (prin absorbția de la 1740 cm^{-1}) și de hidroxil (prin absorbția de la 3350 cm^{-1}) cu doza absorbită pentru probele iradiate.

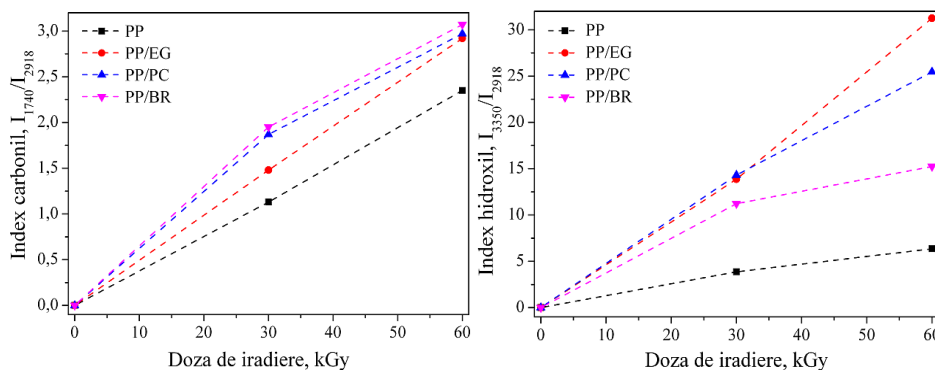


Figura VII.7. Variația indicilor carbonil (a) și hidroxil (b) pentru PP și compozitele PP/biomasă

Se poate observa din rezultatele prezentate în Figura VII.7 că diferențele dintre sistemele studiate reflectă formarea procesului de oxidare cu creșterea dozei de iradiere. Creșterea benzii hidroxil este mai accentuată în comparație cu acumularea grupelor carbonil. Radicalii peroxil sunt sursa produșilor finali oxigenați care reacționează cu viteze de reacție diferite, formând structuri cu conținut de oxigen. Valorile indicilor carbonil și hidroxil sunt mai mari pentru toate biocompozitele în comparație cu PP neiradiat. Mai mult, la doza de 60 kGy s-a evidențiat formarea compușilor alcoolici și cetonici care indică consumul de radicali în procese simultane: recombinație și oxidare [22]. În plus, absorbanta carbonil și hidroxil în cazul compozitelor PP/biomasă este mai mare comparativ cu PP pur. Creșterea absorbantei carbonil și hidroxil odată cu creșterea dozei de iradiere poate fi datorată oxidării, dar și unui conținut mai mare de biomasă aflat la suprafața compozitelor.

VII.1.7. Efectul iradierii evaluat prin chemiluminiscență

Radiațiile gama măresc capacitatea de pătrundere a oxigenului în matricea polimerică, accelerând procesul de degradare. Introducerea componentei naturale (biomasă) în matricea de polipropilenă, procesul de oxidare poate fi întârziat. Chiar dacă cantitatea de radicali liberi este mult mai mare în probele iradiate, procesul de oxidare este redus de către componentele structurale ale biomasei, în special lignina. Astfel, acțiunea biomasei de-a întârzia procesul de oxidare este descris de către curbele izoterme de CL din Figura V.41 (a-c).

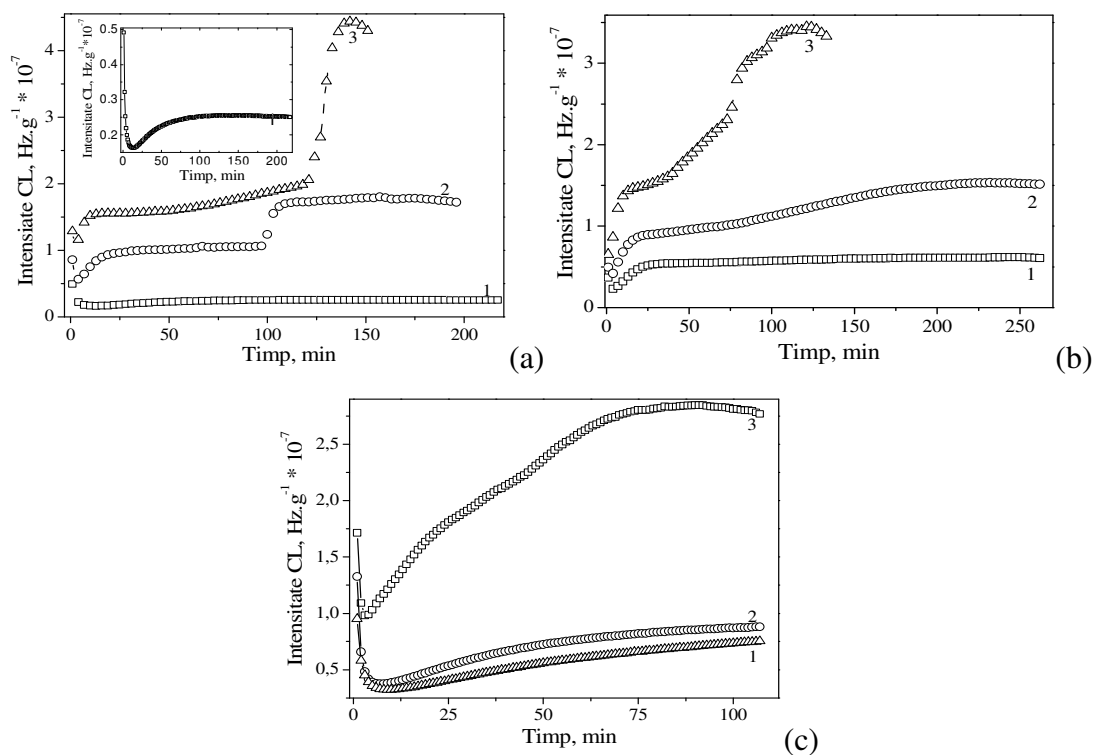


Figura VII.11. Curbele izoterme înregistrate pentru materialele compozite pe bază de (a) PP/EG; (b) PP/PC și (c) PP/BR, la diferite temperaturi: (1) 170 °C, (2) 180 °C, (3) 190 °C [23]

Eficiența în activitatea de stabilizare împotriva oxidării este evidențiată prin valorile energiei de activare (Tabel VII.3). Din Figura VII.11, se observă că diferențele între materialele investigate sunt corelate de concentrația componentelor structurali din biomasă. Astfel, biomasa EG, are cel mai mare conținut de lignină în compoziție, motiv pentru care este cel mai eficient agent de protecție împotriva oxidării, asigurând cea mai mare stabilitate termică materialului compozit.

Tabel VII.3. Energiile de activare necesară procesului de degradare oxidativă a materialelor compozite pe bază de PP și PP/biomasă

Proba	Energia de activare (kJ/mol)		
	0 kGy	30 kGy	60 kGy
PP	37.5	29.8	24.3
PP/EG	56.8	43.7	39.5
PP/PC	49.6	41.5	35.6
PP/BR	42.1	35.4	27.7

VII.1.8. Evaluarea procesului de biodegradare cu izolatul fungic *Bjerkandera adusta*, a materialelor compozite PP și PP/biomasă iradiate

VII.1.8.1. Materialele compozite biodegradate cu *Bjerkandera adusta* timp de 7 săptămâni

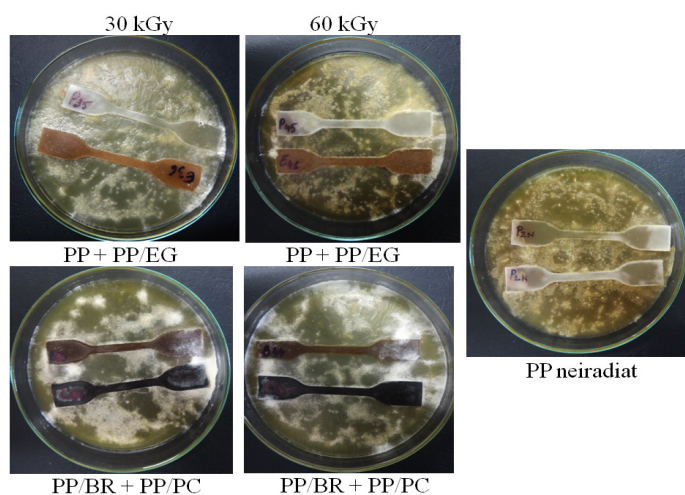


Figura VII.13. Fotografiile materialelor compozite biodegradate cu izolatul fungic *Bjerkandera adusta* timp de 7 săptămâni

Imaginile materialelor compozite expuse la biodegradare cu *Bjerkandera adusta* pentru intervale diferite de timp (Figura VII.13 a-c) evidențiază dezvoltarea microorganismelor. Nu se observă dezvoltarea fungilor pe suprafața probelor de PP neiradiată, iar în cazul probelor de PP iradiate se remarcă zone mici afectate de hife. De asemenea, apar diferențe între materialele compozite iradiate (Figura VII.13 a-c), astfel cea mai afectată probă este materialul compozit PP/BR, fiind acoperit de hife pe o suprafață de 90 %, comparativ cu PP/EG, care prezintă o suprafață de 73 % acoperită de izolatul fungic *Bjerkandera adusta* – Tabelul VII.4. Aceste observații pot fi corelate cu rezultatele obținute prin studiul de chemiluminiscență ce a reliefat faptul că materialul compozit PP/EG prezintă cea mai ridicată stabilitate radiochimică.

Tabel VII.4. Gradul de acoperire cu miceliu fungic a suprafeței materialelor testate (% acoperire) în plăci Petri fără mediu de cultură

Proba	Neiradiat	30 kGy	60 kGy
PP	-	60	65
PP/EG	-	70	73
PP/PC	-	80	89
PP/BR	-	85	90

VII.1.8.3. Determinări de unghi de contact cu apa

S-au realizat măsurători ale unghiului de contact, cu scopul de-a determina caracteristicile de umectare ale suprafețelor polimerice, iradiate cu raze gama și ulterior biodegradate timp de 7 săptămâni cu izolatul fungic *Bjerkandera adusta* (Figura VII.15).

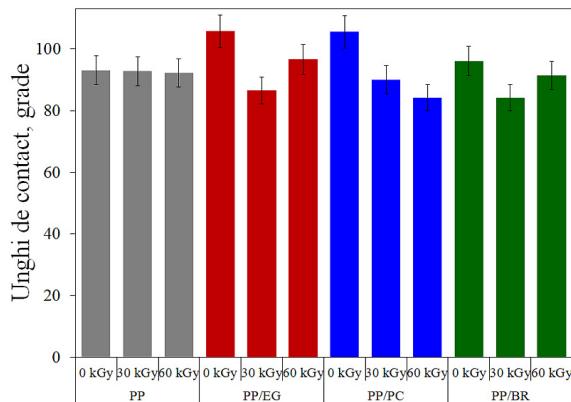


Figura VII.15. Valorile unghiului de contact ale materialelor compozite neiradiate, comparativ cu materialele supuse procesului de biodegradare timp de 7 săptămâni

În general, pentru valori ale unghiului de contact mai mici de 90° , materialul este considerat hidrofil iar pentru valori mai mari de 90° , materialul investigat este hidrofob (nu are afinitate pentru apă) [24]. Astfel, unghiul de contact al suprafeței materialului compozit pe bază de PP pur, este de 93° iar din Figura VII.15 se observă o descreștere a unghiului de contact cu $\sim 19^\circ$ ceea ce poate fi atribuită creșterii hidrofiliei PP în urma procesului de iradiere și respectiv biodegradare. Mai mult decât atât, în cazul materialelor compozite s-a înregistrat o scădere mai pronunțată a unghiului de contact, respectiv $\sim 29^\circ$ pentru materialul PP/EG, 31° în cazul probei PP/PC și 27° pentru PP/BR.

VII.1.8.4. Evaluarea procesului de biodegradare prin chemiluminiscență

Polipropilena supusă procesului de biodegradare, dar în absența unei alterări radiochimice, prezintă valori mari ale temperaturii de start a oxidării (OOT) – Tabel VII.5, ceea ce confirmă susceptibilitatea redusă a materialului la acțiunea bacteriilor. Timpul de expunere biologică crescător induce o reducere semnificativă a valorilor OOT, ceea ce se explică prin modificările structurale ale macromoleculor în sensul formării de radicali și a oxidării acestora.

Tabel VII.5. Temperatura de start a oxidării după degradare pentru PP și PP/biomasă

Proba	Timp de degradare (săpt)	Temperatura de start a oxidării (°C)		
		0 kGy	30 kGy	60 kGy
PP control	3	209	165	165
	5	201	164	168
	7	198	171	170
PP/EG	3	-	180	171
	5	-	181	173
	7	-	189	178
PP/PC	3	-	199	190
	5	-	196	190
	7	-	190	191
PP/BR	3	-	166	169
	5	-	170	172
	7	-	181	175

În urma expunerii probelor la radiații gama, cantitatea de radicali liberi generată a contribuit la scăderea semnificativă a temperaturii de start a oxidării. Probele de polipropilenă preiradiată atât la 30 kGy, cât și la 60 kGy prezintă o variație mică a valorilor OOT. Explicația unui astfel de comportament poate fi abundența, în stadiul inițial, a speciilor care suferă oxidarea, iar contribuția bacteriilor nu este determinantă.

Din determinările CL neizoterme se evidențiază faptul că pentru toate probele modificate compozițional, oxidarea termică începe mai târziu decât în matricea de bază, polipropilena – Figura VII.16. Efectul stabilizator al biocomponentelor se manifestă încă din etapa iradierii, iar activitatea antioxidantă se continuă în timpul biodegradării ca urmare a participării unităților hidroxilice din lignină. Probele de polipropilenă care conțin biomasă se comportă diferit, în funcție de natura adaosului. Conținutul de materiale celulozice, ca și gradul de ordonare a moleculelor din biomase sunt factori care influențează temperatura la care începe oxidarea. Probele cu conținut de eucalip prezintă o creștere monotonă a OOT pentru probele iradiată la 60

kGy, iar probele iradiate la 30 kGy au un salt valoric de la proba biodegradată 5 săptămâni la proba biodegradată 7 săptămâni. Se pare că o expunere prelungită la acțiunea microorganismelor a polipropilenei preiradiate la 30 kGy antrenează o reactivitate crescută a matricei polimerice în urma unei radiodegradări a fazei bio. Un comportament similar se observă și pentru probele PP/BR, mai ales în cazul preiradierii la 30 kGy. În același timp se observă că activitatea antioxidantă a acestui component este datorată protecției conferite de adaosul de BR. De altfel, domeniul valorilor OOT este la același nivel cu cel al polipropilenei pure, ceea ce se poate explica prin pierderea capacității de stabilizare a biofazei de rapiță în urma iradierii γ . Pentru probele care conțin biomasă PC regimul de temperatură pentru startul procesului de oxidare este deplasat spre valori mai ridicate, ceea ce arată un efect ponderat de degradare atât în timpul expunerii la radiații ionizante, cât și în timpul biodegradării.

VII.1.9. Concluzii

S-a studiat efectul iradierii cu radiații gama asupra unor materiale compozite pe bază de PP și s-a observat că, aplicarea radiațiilor gama de 30 kGy, conduce la formarea unor fisuri mici la suprafața materialelor compozite, iar cu creșterea dozei de iradiere, suprafața materialelor studiate devine rugoasă și deteriorată.

Ca urmare a iradierii gama a biocompozitelor pe bază de PP, s-a înregistrat o creștere a indicilor hidroxil și carbonil datorită proceselor de oxidare precum și prezenței unui conținut mai mare de biomasă la suprafața materialelor compozite.

Studiul de chemiluminiscență a reliefat faptul că, expunerea la radiații gama a materialelor compozite studiate, nu a determinat un proces de oxidare rapid, chiar dacă materialele expuse sunt radiodegradabile. Stabilitatea asupra procesului de oxidare al acestor materiale poate fi atribuită componentei din biomasă, lignina, care captează radicalii formați în timpul expunerii radiațiilor gama și astfel fiind mărită rezistența acestor materiale. În acest studiu al procesului de iradiere al biocompozitelor, a fost pus în evidență efectul materialului de umplutură, în pofida unei aparente instabilități radiochimice.

Studiile de biodegradare au evidențiat că după 7 săptămâni inoculate cu izolatul fungic *Bjerkandera adusta*, microorganismele se dezvoltă pe suprafața materialelor compozite iradiate, comparativ cu matricea polimerică de PP neiradiată, pe suprafața căreia nu se observă dezvoltarea hifelor. O expunere prelungită cu izolatul fungic *Bjerkandera adusta*, cauzează o

scădere a proprietăților mecanice, în special pentru materialul compozit PP/BR, cel mai rezistent material fiind PP/EG.

VII.2. Gazeificarea ca metodă de reciclare a deșeurilor compozite

Materialele compozite sunt de preferat în diverse aplicații în industrie datorită proprietăților bune de rezistență mecanică și rigiditate. La sfârșitul timpului de utilizare al materialelor compozite, sunt imperativ necesare metode optime de reciclare sau depozitare al acestor tipuri de deșeuri. Din considerente privind problemele de mediu cauzate de cantitățile mari de deșeuri, s-a urmărit studiul procesului de gazeificare a materialelor compozite obținute, fiind propus ca o metodă de reciclare a acestor tipuri de materiale.

VII.2.4.1. Gazeificarea probelor de biomasă

După analizele online și respectiv offline a procesului de gazeificare catalitic, cantitatea totală a produșilor gazoși este redată în Figura VII.20, comparativ cu rezultatele obținute în absența catalizatorului (termic). Pentru toate experimentele, temperatura din partea inferioară a reactorului (suport vată de cuarț, în absența sau prezența catalizatorului) a fost de 700 °C.

Prin gazeificarea unor tipuri diferite de biomase (Figura VII.20), se formează în principal hidrogen (H_2) și oxizii de carbon (CO și CO_2). De asemenea, pentru gazeificarea catalitică a probelor de biomasă, cantitatea totală a produșilor gazoși (Figura VII.20) este influențată de catalizatorul 10 % Fe_2O_3 /90% CeO_2 , prin creșterea semnificativă a cantității de H_2 și CO . S-a demonstrat eficiența acestui catalizator și pentru alte tipuri de biomasă (coji de nuci și coji de migdale), evidențiindu-se faptul că utilizarea catalizatorului pe bază de Fe-Ce îmbunătățește atât gradul de descompune a gudronelor cât și producerea de hidrogen [25].

Distribuția totală a produșilor gazoși este influențată de tipul de biomasă. În cazul biomaselor de origine agricolă (rapiță și iarbă energetică), s-au înregistrat cele mai mari cantități de hidrogen formate prin procesul de gazeificare catalitică.

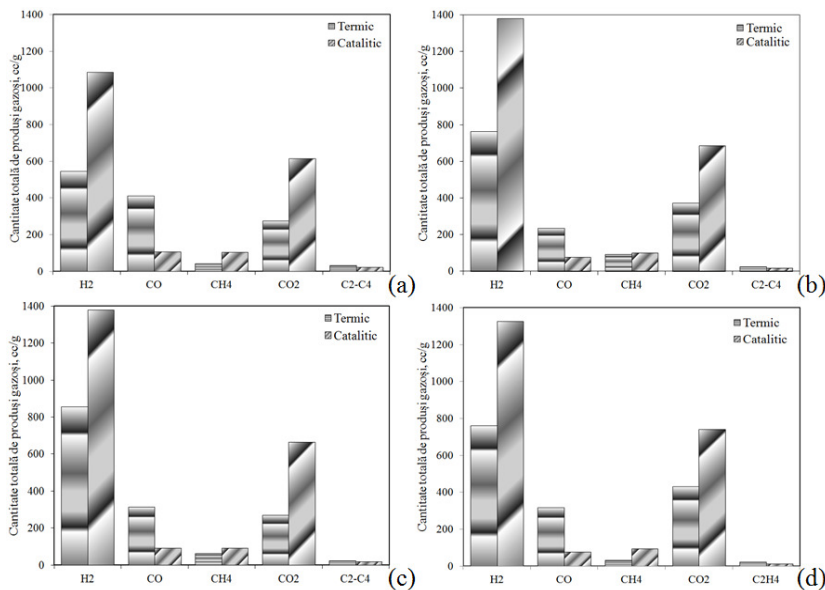


Figura VII.20. Distribuția totală a produșilor gazoși obținută din analiza online și offline a procesului de gazeificare termic și catalitic pentru (a) EG; (b) BR; (c) EnG; (d) PC

VII.2.4.2. Gazeificarea polipropilenei (PP) și a materialelor compozite pe bază de PP/biomasă

Rezultatele obținute prin procesul de gazeificare a materialelor compozite (Figura VII.23a-e), demonstrează că prin folosirea catalizatorului 10 % Fe₂O₃/90% CeO₂, cantitățile de hidrogen și dioxid de carbon, cresc considerabil comparativ cu experimentele de gazeificare termică. Profilul distribuției de produși gazoși este particular în funcție de tipul de biomasă. Astfel, cantitatea totală a produșilor gazoși formată prin gazeificarea termică și catalitică a materialelor compozite pe bază de PP/BR (Figura VII.23c) și PP/EnG (Figura VII.23d) a fost mai mare comparativ cu cantitatea de gaze obținută prin gazeificarea PP/EG (Figura VII.23b) și PP/PC (Figura VII.23e).

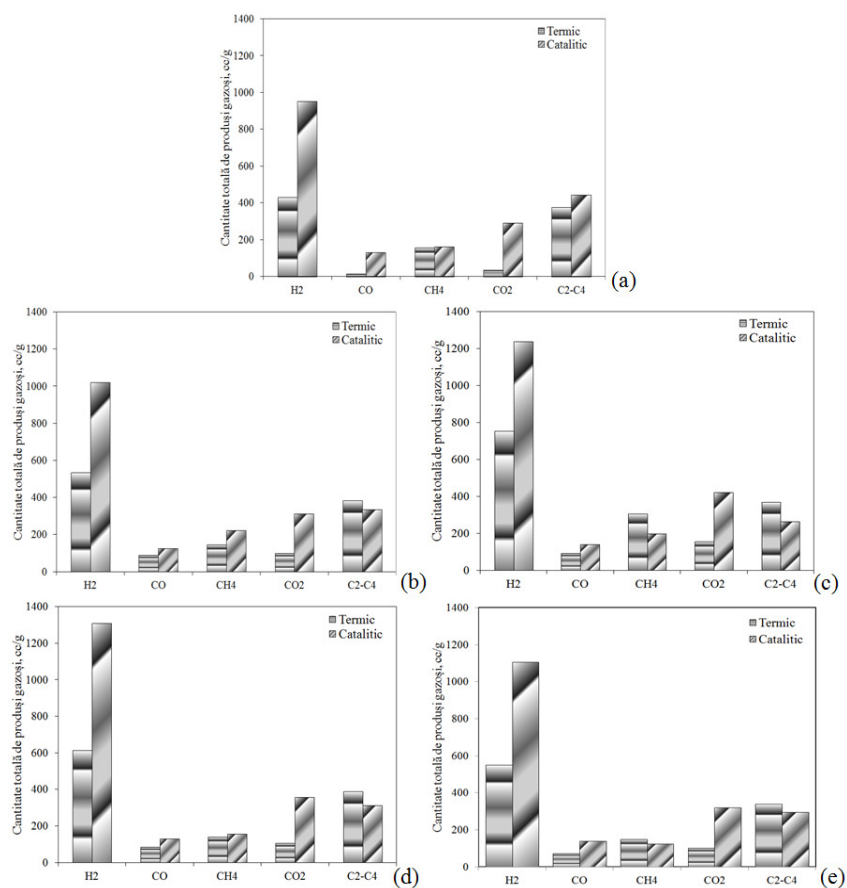


Figura VII.23. Distribuția totală a produșilor gazoși obținută din analiza online și offline a procesului de gazeificare termică și catalitică pentru (a) PP; (b) PP/EG; (c) PP/BR; (d) PP/EnG; (e) PP/PC [26]

În urma experimentelor de gazeificare cu vapori de apă a probelor de PP și biomasă, principalii produși gazoși sunt CO, CO₂, hidrocarburi C1-C4 și hidrogen. Prin degradarea probelor de polipropilenă se obțin în principal H₂, CH₄ și hidrocarburi C2-C4. Pe de altă parte degradarea diferitelor tipuri de biomasă (EG, BR, EnG, PC) conduce la formarea în principal de H₂, CO și CO₂. Catalizatorul pe bază de fier și ceriu s-a dovedit a fi eficient în experimentele de gazeificare, prin creșterea conținutului de produși gazoși, atât în cazul probelor de biomasă, a matricii pe bază de polipropilenă, cât și asupra materialelor compozite obținute din 70 % PP și 30 % biomasă. Astfel, prin gazeificarea catalitică s-au înregistrat valori de 2 ori mai mari ale conținutul de hidrogen și dioxid de carbon, comparativ cu experimentele de gazeificare realizate în absență de catalizator. De asemenea, în urma experimentelor de gazeificare catalitică, în cazul probelor de PP și respectiv a materialelor compozite PP/biomasă s-a remarcat creșterea conținutului de monoxid de carbon, în timp ce în cazul tuturor probelor de biomasă s-a înregistrat

un conținut de CO de 3-4 ori mai mic. Pentru aproape toate probele analizate, din experimentele de gazeificare catalitică, conținutul de metan a înregistrat valori mai mari comparativ cu experimentele de gazeificare termică. Atât în cazul probelor de biomasă, cât și al materialelor compozite, s-a obținut aproximativ același conținut de hidrocarburi C₂-C₄, indiferent de condițiile de gazeificare. De asemenea, prin gazeificarea biomaselor se obține un conținut mult mai mic de hidrocarburi, comparativ cu cantitatea de hidrocarburi obținută din gazeificarea materialelor compozite.

S-au remarcat diferențe între probele de analizat, astfel cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul procesului de gazeificare al biomasei de origine agricolă (rapiță și iarbă energizantă), precum și în cazul materialelor compozite ce au în compoziție aceste materiale (PP/BR și PP/EnG).

d. Efectul sinergic al procesului de co-gazeificare a probelor de polipropilenă și biomasă la temperatura de reacție de 700 °C

În Tabelul VII.8, sunt prezentate cantitățile produșilor gazoși obținuți prin procesele de gazeificare termică și catalitică a materialelor compozite pe bază de PP/biomasă.

Tabel VII.8. Cantitatea totală a produșilor gazoși obținută din rezultatele experimentale și calculate [27]

	Cantitatea de produși gazoși (cc)							
	PP/EG		PP/BR		PP/EnG		PP/PC	
	Calc.^a	Exp.^b	Calc.^a	Exp.^b	Calc.^a	Exp.^b	Calc.^a	Exp.^b
H ₂	40,07	41	43,59	49,53	43,65	52,59	42,94	44,59
CO	5,01	5,09	4,65	5,59	4,81	5,16	4,63	5,63
CH ₄	5,83	8,95	5,78	7,86	5,67	6,25	5,70	4,99
CO ₂	15,67	12,50	16,52	16,82	16,28	14,31	17,17	12,9
C ₂ -C ₄	12,8	13,44	12,74	10,58	12,76	12,49	12,70	11,94

^a Rezultate calculate pe baza celor obținute din procesul de gazeificare a componentilor individuali;

^b Rezultatele experimentale obținute prin procesul de co-gazeificare a materialelor compozite pe bază de PP/biomasă.

În Tabelul VII.8, sunt redate valorile obținute prin contribuția produșilor de gazeificare ale componentilor individuali și comparate cu rezultatele experimentale obținute prin procesele de gazeificare catalitică a materialelor compozite. Astfel, se observă că pentru majoritatea produșilor gazoși s-au obținut valori experimentale mai mari comparativ cu cele calculate. Aceste rezultate demonstrează efectul sinergetic care poate fi produs prin interacțiunea dintre produșii de degradare ai probelor de polipropilenă și biomasă.

VII.2.5. Concluzii

Procesul de gazeificare al materialelor compozite pe bază de PP/biomasă, cât și a componentilor individuali, a condus la formarea unui amestec de produși gazoși și anume hidrocarburi C1-C4, oxizi de carbon CO_x și hidrogen. Cantitatea totală a produșilor gazoși a crescut în cazul reacțiilor de gazeificare catalitică, indicând creșterea vitezei de reacție de către catalizator. Mai mult decât atât, catalizatorul a condus în special la creșterea conținutului de hidrogen și dioxid de carbon. Efectul sinergetic al procesului de cogazeificare al materialelor compozite poate fi atribuit interacțiunii dintre produșii de degradare a componentilor individuali.

CAPITOLUL VIII. CONCLUZII GENERALE

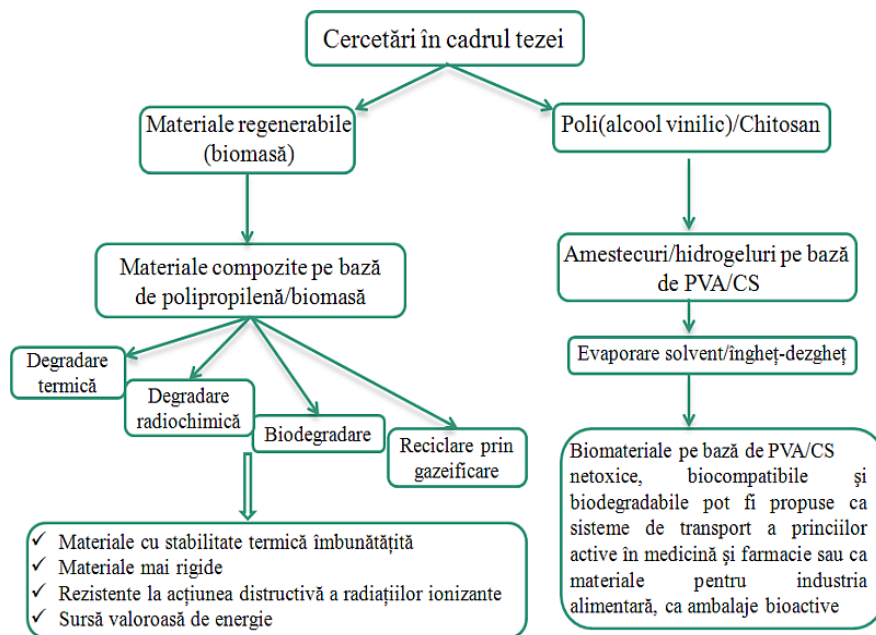
În condițiile dezvoltării tehnologice actuale, datorită crizei de materii prime și energie la nivel mondial, se impun reguli mult mai stricte. Ca urmare, noile materiale polimerice trebuie să satisfacă o condiție esențială și anume: protecția mediului înconjurător.

Amestecarea polimerilor cu scopul de-a obține noi materiale care să combine caracteristicile avantajoase ale componentilor individuali reprezintă o direcție de cercetare de mare actualitate. Amestecurile pe bază de polimeri sintetici și naturali sunt unele dintre cele mai investigate materiale, fiind biodegradabile și cuprinzând o gamă variată de aplicații în biomedicină și farmacie, industria alimentară (ambalaje) sau protecția mediului înconjurător. Mai mult decât atât, o abordare inteligentă consideră utilizarea polimerilor sintetici nebiodegradabili în amestec cu materii prime regenerabile, contribuind astfel la reducerea impactului nociv asupra mediului. Totuși, pentru obținerea acestor tipuri de materiale apar noi provocări de cercetare și anume selectarea celor mai potrivite materiale polimerice, precum și optimizarea tuturor parametrilor de sinteză și procesare. Ulterior este foarte important să se obțină informații

detaliat asupra proceselor fizico-chimice care au loc în noile materiale sintetizate, precum și contribuțiile acestora la procesele de degradare. Degradarea materialelor polimerice este un proces ireversibil care se produce sub acțiunea mai multor factori, precum căldură, oxigen, agenți chimici sau microorganisme; ca urmare se formează produși noi față de structura componentelor de bază. Studiile privind descompunerea polimerilor implică în principal determinarea calitativă și cantitativă a produșilor de degradare și descompunere, stabilirea mecanismelor după care decurg aceste procese, precum și studiul influenței produșilor de degradare a materialelor polimerice asupra mediului. Un alt aspect deosebit de important al studiilor de descompunere constă în găsirea unor metode de valorificare a conținutului energetic al deșeurilor polimerice și de valorificare a resurselor regenerabile și totodată, de reducere a efectelor nocive pe care aceste materiale le produc asupra mediului înconjurător.

Studiile realizate în perioada stagiului de doctorat includ date despre obținerea și caracterizarea fizico-chimică a două tipuri diferite de sisteme și anume: materiale compozite pe bază de polipropilenă și materiale lignocelulozice (*PP/biomasă*) și materiale pe bază de poli(alcool vinilic) și chitosan (*PVA/CS*). Studiul de față conține analize cu caracter fundamental, dar cu aplicabilitate atât în domeniul chimiei macromoleculare, precum și știința materialelor.

Pe baza rezultatelor obținute prin caracterizarea noilor materiale sintetizate, s-au desprins următoarele concluzii generale:



CAPITOLUL IV. Caracterizarea termică a unor materiale lignocelulozice în vederea utilizării lor în sisteme biocompozite și obținerea de chimicale și energie prin valorificarea reziduurilor vegetale

Comportamentul termic al unor tipuri diferite de biomasă s-a studiat prin analiză termogravimetrică și prin procesul de piroliză.

Prin metoda termogravimetrică s-a evidențiat că biomasa din produși secundari (PC și GS) prezintă cea mai bună stabilitate, urmată de biomasa vegetală (EnG și BR), în timp ce biomasa lemnoasă (EG și NS) este cea mai puțin stabilă comparativ cu celelalte tipuri de materiale lignocelulozice. Degradarea biomasei lemnoase are loc într-un interval mai restrâns de temperatură, evidențiat printr-un pic de descompunere mai ascuțit, comparativ cu biomasele din produși secundari, în care procesul de descompunere este evidențiat printr-o curbă largă, într-un interval de temperatură mai mare.

Comportarea generală la piroliză este specifică pentru fiecare tip de material lignocelulozic. Biomasele lemnoase (EG și NS) generează cantități mai mari de acizi carboxilici, cetone și furani și cantități mai mici de fenoli comparativ cu biomasele vegetale (EnG și BR). Astfel, compușii derivați din uleiul de piroliză a biomaselor, se împart în două grupe:

- ✓ **Produși de degradare obținuți din carbohidrați:** acid acetic, furfural, hidroxiacetaldehidă;
- ✓ **Produși de degradare ai ligninei:** fenoli, guaiacoli, catecoli și derivați ai acestora.

Compoziția rezidului de piroliză al biomaselor, este specifică fiecărui grup de biomase. Astfel, reziduurile biomasei lemnoase (EG și NS) conțin cantități mari de carbon și hidrogen în timp ce reziduurile biomasei vegetale (BR și EnG) au conținutul cel mai mic în aceste elemente. S-au obținut valori apropiate ale puterii calorice, cuprinse în intervalul 27 – 30 MJ/kg, demonstrându-se că din biomasele studiate se pot obține bio-combustibili solizi de calitate. Astfel, putem concluziona că bio-reziduurile de piroliză al materialelor lignocelulozice studiate, pot fi o alternativă importantă pentru energia provenită din surse neregenerabile. Un alt aspect important cu impact economic ar fi că prin utilizarea energiei provenită din combustibili solizi, pot aduce independență față de companiile furnizoare de gaze naturale.

Caracterizarea structurală, morfologică și mecanică a materialelor compozite pe bază de polipropilenă și biomasă

Materiale compozite au fost obținute din polipropilenă izotactică (PP) și diferite tipuri de materiale lignocelulozice, prin *metoda amestecării în topitură*. A fost evaluată posibilitatea de utilizare a diferitelor materiale din resurse regenerabile drept agenți de umplură și s-a stabilit efectul acestora asupra proprietăților matricei.

Valorile gradului de cristalinitate calculat din spectrele FT-IR sunt mai mari pentru compozite în comparație cu PP, cele mai mari valori fiind înregistrate pentru compozitele pe bază de PP și biomasă lemnoasă (EG și NS), valorile cele mai mici fiind obținute pentru materialele compozite pe bază de PP și biomasă din produși secundari (PC și GS).

Această comportare se poate datora faptului că materialul de umplură introdus în matricea PP se include în regiunea amorfă și se comportă ca centri de nucleere, în special datorită dimensiunilor mici ale particulelor.

S-a observat că materialele compozite lignocelulozice au înregistrat valori mai mari ale durezzații Vickers comparativ cu matricea PP, noile materiale obținute fiind mai rigide.

Studiul degradării termice a materialelor compozite prin analiza TG-FT/IR-MS

S-a urmărit studiul descompunerii termice al materialelor compozite pe bază de polipropilenă/biomasă, realizat cu ajutorul analizei termogravimetrice (TG) și a monitorizării online a principalilor produși de descompunere, prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) și spectroscopia de masă (MS).

Prin metoda termogravimetrică s-a observat că toate materiale lignocelulozice alese, influențează comportamentul termic al polipropilenei, prin creșterea stabilității termice a materialelor compozite, comparativ cu matricea de PP. Mai mult decât atât, s-a putut observa că matricea polimerică este influențată diferit, în funcție de tipul de material de umplură.

Din spectrele FT-IR/MS s-a evidențiat că principalii produși volatili obținuți prin procesul de degradare al materialelor compozite PP/biomasă, sunt H₂O, CO₂, CO, formaldehidă,

metanol, acid acetic, aldehide, furani, guaiacoli, catecoli, ce corespund descompunerii biomasei și un interval larg de hidrocarburi ce pot fi atribuite descompunerii matricii polipropilenice.

Caracterizarea morfologică, termică și reologică a amestecurilor pe bază de poli(alcool vinilic)/chitosan

Pornind de la ideea că proprietățile polimerilor puri PVA și CS, nu pot îndeplini întotdeauna cerințele impuse de anumite aplicații, amestecurile propuse în această teză, urmăresc obținerea de noi biomateriale pe bază de PVA/CS, care să îmbine și să îmbunătățească proprietățile sistemelor sintetizate.

Amestecurile pe bază de PVA și CS s-au dovedit a fi sisteme de fază distincte cu un grad de compatibilitate mai mare pentru cele care conțin până la 20 % chitosan, această compoziție fiind considerată optimă pentru a obține materiale cu proprietăți satisfăcătoare.

Prin spectroscopia IR s-au pus în evidență interacțiunile dintre grupările funcționale ale celor doi polimeri. Analiza termică (DSC și DMTA) a indicat o scădere a valorilor caracteristice temperaturii de tranziție sticloasă (T_g) și respectiv temperaturii de topire (T_m), odată cu creșterea conținutului de chitosan în amestec, comportament ce poate fi corelat cu scăderea gradului de cristalinitate în amestecurile PVA/CS. Mai mult decât atât, în stare lichidă, amestecurile prezintă un comportament vâsco-elastic cu caracter dominant de gel devenind mai compacte cu creșterea conținutului de chitosan.

Amestecurile pe bază de poli (alcool vinilic)/chitosan pot fi propuse ca materiale pentru industria alimentară, ca ambalaje bioactive, membrane pentru purificarea apelor uzate, sisteme de transport a principiilor active în medicină și farmacie.

Biomateriale pe bază de nanocompozite poli(alcool vinilic)/chitosan/montmorilonit preparate prin metoda îngheț/dezghet

S-au obținut materiale noi pe bază de poli (alcool vinilic) și chitosan, prin aplicarea unor cicluri repetate de îngheț-dezghet asupra amestecului dintre soluția de PVA și CS în prezență și respectiv absență de argilă modificată organic, C30B.

Benzile caracteristice argilei C30B, apar în spectrele IR ale hidrogelurilor hibride, ceea ce confirmă prezența argilei în structură biomaterialelor obținute. Studiile de morfologie prin SEM au evidențiat obținerea de hidrogeluri cu structură mai omogenă, odată cu adăugarea de argilă în structura nanocompozitelor. Analiza difractogramelor de raxe X ale hidrogelurilor nanocompozite pe bază de PVA, CS și argilă, indică o bună intercalare a chitosanului între straturile montmorilonitice și formarea unei nanostructuri.

Prin încorporarea argilei în matricea polimerică, s-au obținut membrane moi și elastice, observându-se o ușoară creștere a modulilor dinamici. Caracterul elastic este dominant datorită stocării de energie a rețelei formate, care se traduce prin creșterea modulului de stocare G' .

Studiul influenței radiațiilor gama asupra polipropilenei (PP) și a materialelor compozite pe bază de PP/biomasă

Plecând de la ideea diminuării cantității de deșeuri acumulate în mediul înconjurător, s-a elaborat un protocol de lucru care cuprinde testarea degradării radiochimice a materialelor compozite sub acțiunea radiațiilor gama, urmată de biodegradarea la atacul izolatului fungic *Bjerkandera adusta*.

Pentru caracterizarea rezistenței la oxidare s-a aplicat metoda de chemiluminescență atât materialelor compozite neiradiate, cât și probelor iradiate la doze de 30 și 60 kGy. Din analiza rezultatelor s-a evidențiat că oxidarea materialelor iradiate are loc pe intervale largi de temperatură, evidențiindu-se efectul biomaselor studiate asupra stabilității radiochimice a matricii polimerice de PP. Prin analiza valorilor perioadelor de inducție a oxidării (perioadele în care materialul compozit nu suferă modificări măsurabile) rezultă abilitatea deosebită a materialelor compozite studiate de a rezista acțiunii distructive a radiațiilor ionizante. Stabilitatea asupra procesului de oxidare al acestor materiale poate fi atribuită ligninei din biomasă, care neutralizează radicalii de hidrocarbon formați în timpul expunerii la radiațiile gama, astfel fiind mărită rezistența acestor materiale.

Complementar, s-au efectuat investigații asupra modificărilor structurale induse în timpul iradierii și s-a observat că:

- Expunerea la radiații gama nu a avut efecte semnificative asupra PP pură comparativ cu materialele biocompozite iradiate, pentru care s-a înregistrat o importantă scădere a valorilor unghiului de contact.
- Prin iradiere gama a biocompozitelor pe bază de PP s-a înregistrat o creștere a indicilor hidroxil și carbonil datorită proceselor de oxidare precum și prezenței unui conținut mare de biomasă la suprafața materialelor compozite.
- Studiile de biodegradare au evidențiat că după 7 săptămâni de inoculare cu izolatul fungic *Bjerkandera adusta* microorganismele se dezvoltă pe suprafața materialelor compozite iradiate, în timp ce pe suprafața matricei polimerice de PP neiradiată nu se observă dezvoltarea hifelor.

Gazeificarea ca metodă de reciclare a deșeurilor compozite

O altă metodă eficientă pentru a reduce volumul deșeurilor solide și pentru recuperare de energie este procesul de gazeificare, care este de altfel intens utilizat la nivel mondial.

Distribuția totală a produșilor gazoși este influențată de tipul de biomasă. În cazul biomaselor vegetale (rapiță și iarbă energizantă), s-au înregistrat cele mai mari cantități de hidrogen formate prin procesul de gazeificare catalitică.

Evoluția principalilor produși gazoși ai materialelor compozite prezintă o etapă principală de descompunere până la temperatura de 500 °C, care este caracteristică formării monoxidului de carbon la temperaturi de ~ 300 °C datorat gazeificării biomasei din probă. La temperaturi de ~ 400 °C se formează metan și hidrogen prin gazeificarea componentei plastice din materialele compozite.

Experimentele de gazeificare catalitică materialelor compozite demonstrează că prin folosirea catalizatorului 10 % Fe₂O₃/90% CeO₂ cantitățile de hidrogen și dioxid de carbon cresc considerabil comparativ cu experimentele de gazeificare termică.

Efectul sinergic al procesului de cogazeificare a materialelor compozite poate fi atribuit interacțiunii dintre produșii de degradare a componentelor individuali.

Bibliografie selectată

1. **Părpăriță E**, Brebu MA, Uddin MdA, Yanik J, Vasile C. Pyrolysis behaviour of various biomasses. *Polym Degrad Stabil* 100:1-9, 2014.
2. Popescu C-M, Spiridon I, Tibirna CM, Vasile C. A thermogravimetric study of structural changes of lime wood (*Tilia cordata* Mill.) induced by exposure to simulated accelerated UV/Vis-light. *J Photochem Photobiol A Chem* 217(1):207-212, 2011.
3. Popescu C-M, Manoliu A, Lisa G, Gradinariu P, Vasile C. Thermal behavior of biodegraded lime wood. *Carbohydr Res* 345(9):1149-1155, 2010.
4. Popescu M-C, Popescu C-M, Lisa G, Sakata Y. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *J Mol Struct* 988(1-3):65-72, 2011.
5. Murata K, Makino T. Thermal degradation of polypropylene. *Nippon Kagaku Kaishi* 1:192-200, 1975.
6. Brebu M, Spiridon I. Co-pyrolysis of LignoBoost lignin with synthetic polymers. *Polym Degrad Stabil* 97(11):2104-2109, 2012.
7. Karacan I, Benli H. The use of infrared-spectroscopy technique for the structural characterization of isotactic polypropylene Fibres. *Tekstil ve Konfeksiyon* 2:116-123, 2011.
8. van der Burgt FPTJ. Crystallization of isotactic polypropylene: the influence of stereo-defects. Eindhoven: University Press Facilities, 2002.
9. Popescu C-M, Singurel Gh, Popescu M-C, Vasile C, Argyropoulos DS, Willford S. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood. *Carbohydr Polym* 77(4):851-857, 2009.
10. Salemane MG, Luyt AS. Thermal and mechanical properties of polypropylene-wood powder composites. *J Appl Polym Sci* 100:4173-4180, 2006.
11. **Părpăriță E**, Nistor MT, Popescu M-C, Vasile C. Effect of biomass variety on the thermal decomposition process of polypropylene/biomass composites by coupled TG/FTIR/MS methods. *Polym Degrad Stabil* (acceptat); DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.0012014.
12. Salemane MG, Luyt AS. Thermal and Mechanical Properties of polypropylene – wood powder composites. *J Appl Polym Sci* 100:4173-4180, 2006.

-
13. **Părpăriță E**, Darie RN, Popescu C-M, Nistor MT, Popescu M-C, Zaharescu T, Vasile C. Thermal behaviour of polypropylene/biomass composites materials. Al 23-lea Simpozion de Analiză Termică și Calorimetrie, București, 14 Februarie 2014.
 14. Sharypov VI, Beregovtsova NG, Kuznetsov BN, Membrado L, Cebolla VL, Marin N, Weber JV. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part III: Characterisation of heavy products. *J Anal Appl Pyrol* 67:325-340, 2003.
 15. Naveen Kumar HMP, Prabhakar MN, Venkata Prasad C, Madhusudhan Rao K, Ashok Kumar Reddy TV, Chowdoji Rao K, Subha MCS. Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2% aqueous acetic acid solution at 30 °C. *Carbohydr Polym* 82(2):251–255, 2010.
 16. **Părpăriță E**, Cheaburu CN, Vasile C. Morphological, thermal and rheological characterization of the polyvinyl alcohol/chitosan blends. *Cellulose Chem Technol* 46(9-10):571-581, 2012.
 17. Lewandowska K. Thermal Study Of Chitosan Blends With Vinyl Polymers. Polish Chitin Society, Monograph XII, 65-70, 2007.
 18. Hatakeyama T, Quinn FX. Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science, 2nd edition, Wiley 1999.
 19. Rault J. Glass transition temperature regulation effect in a poly(vinyl alcohol)—water system. *Polymer* 36(8):1655-1661, 1995.
 20. Ricciardi R, Auriemma F, Rosa C, Lauprétre F. *Macromolecules*, 37:1921–1927, 2004.
 21. **Părpăriță E**, Darie RN, Popescu C-M, Uddin MdA, Vasile C. Structure-morphology-mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. *Mater Desig* 56:763-772, 2014.
 22. Zaharescu T. Improvement in the thermal performance of polypropylene, In: Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 2009.
 23. **Părpăriță E**, Zaharescu T, Darie RN, Vasile C. Study of gamma-irradiation effect on some polypropylene biocomposites. *Polym Int* 2014 (trimisă spre publicare).
 24. Syakur A, Berahim H, Tumiran, Rochmadi. Hydrophobic Contact Angle and Surface Degradation of Epoxy Resin Compound with Silicon Rubber and Silica. *EEE* 2(5):284-291, 2012.

25. Dulger Irtem S, **Părpăriță E**, Vasile C, Uddin MdA, Yanik J. Steam Reforming of Tar Derived from Walnut Shell and Almond Shell Gasification on Red Mud and Iron-Ceria Catalysts. *Energ Fuel* 2014 (acceptat); DOI: 10.1021/ef500238f.

26. **Părpăriță E**, Uddin MdA, Kato Y, Watanabe T, Vasile C, Yanik J. Gas production by steam gasification of polypropylene/biomass waste composites in a dual-bed reactor. *J Mater Cycles Waste Manage* 2013 (trimisă spre publicare).

27. **Părpăriță E**, Uddin MdA, Kato Y, Watanabe T, Yanik J, Vasile C. Steam gasification of polypropylene/biomass waste composites in a dual-bed reactor. The SCEJ 78th Annual meeting, Osaka, Japonia, March 17-19th 2013.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

Rezultatele originale prezentate în teză au fost publicate sub formă de articole științifice în reviste internaționale sau naționale de profil:

Articole publicate/în curs de publicare în reviste științifice internaționale sau naționale

1. **Părpăriță Elena**, Cheaburu Cătălina-Natalia, Vasile Cornelia. Morphological, thermal and rheological characterization of the polyvinyl alcohol/chitosan blends. *Cellulose Chemistry and Technology* 46(9-10):571-581, 2012; I.F = 0,8.

2. **Părpăriță Elena**, Brebu Mihai Adrian, Uddin Md. Azhar, Yanik Janik, Vasile Cornelia. Pyrolysis behaviour of various biomasses. *Polymer Degradation and Stability* 100:1-9, 2014; I.F = 2,77.

3. **Părpăriță Elena**, Darie Raluca Nicoleta, Popescu Carmen-Mihaela, Uddin Md. Azhar, Vasile Cornelia. Structure-morphology-mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. *Materials and Design* 56:763-772, 2014; I.F. = 2,913.

4. Dulger Irtem Seckiner, **Părpăriță Elena**, Vasile Cornelia, Uddin Md. Azhar, Yanik Jale. Steam Reforming of Tar Derived from Walnut Shell and Almond Shell Gasification on Red Mud and Iron-Ceria Catalysts. *Energy & Fuels* 2014 (acceptat); DOI: 10.1021/ef500238f; I.F. = 2,853.

-
5. **Părpăriță Elena**, Nistor Manuela Tatiana, Popescu Maria-Cristina, Vasile Cornelia. Effect of biomass variety on the thermal decomposition process of polypropylene/biomass composites by coupled TG/FTIR/MS methods. *Polymer Degradation and Stability* 2014 (acceptat); DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.0012014; I.F. = 2,77.
 6. **Părpăriță Elena**, Zaharescu Traian, Darie Raluca Nicoleta, Vasile Cornelia. Study of gamma-irradiation effect on some polypropylene biocomposites. *Polymer International* 2014 (trimisă spre publicare).
 7. **Părpăriță Elena**, Uddin Md. Azhar, Kato Yoshihei, Watanabe Taichi, Vasile Cornelia, Yanik Jale. Gas production by steam gasification of polypropylene/biomass waste composites in a dual-bed reactor. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2013 (trimisă spre publicare).

Comunicări în cadrul unor conferințe naționale sau internaționale

1. **Părpăriță Elena**, Dulger Irtem Seckiner, Watanabe Taichi, Vasile Cornelia, Uddin Md. Azhar, Yanik Jale. Experimental data analysis for biomass and composites gasification. Work package I (Bio-oil production from biomass). Marie Curie Actions - International Fellowships Okayama, Japan, August 13rd 2012.
2. **Părpăriță Elena**, Uddin Md. Azhar, Kato Yoshiei, Watanabe Taichi, Yanik Jale, Vasile Cornelia. Steam gasification of polypropylene/biomass waste composites in a dual-bed reactor. The SCEJ 78th Annual meeting, Osaka, Japonia, March 17-19th 2013.
3. **Părpăriță Elena**, Cheaburu Yilmaz Catalina Natalia, Pintilie Manuela-Tatiana, Vasile Cornelia. Biomaterials based on polyvinylalcohol/chitosan/montmorillonite nanocomposites prepared by freeze/thaw, 11th Romanian International Symposium on Cosmetic and Flavour Products. “Knowledge and Creativity in Cosmetology” Iași, June 4-7th 2013.
4. **Părpăriță Elena**, Cheaburu Yilmaz Cătălina Natalia, Vasile Cornelia. Polyvinylalcohol Chitosan/Montmorillonite Nanocomposites, 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies NN13, Thessaloniki, Greece, July 9-12th 2013.

-
5. Vasile Cornelia, **Părpăriță Elena**, Baican Mihaela. Poly(vinyl alcohol) composites and nanocomposites for food packaging. International Workshop COST FA0904, Varna, Bulgaria, September 24-25th 2013.
 6. Uddin Md. Azhar, Watanabe Taichi, Kato Yoshiei, **Părpăriță Elena**, Vasile Cornelia, Yanik Jale. Gas production by steam gasification of polypropylene/biomass waste composites in a dual-bed reactor. 7th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (7th ISFR 2013) New Delhi, India, October 23-26th 2013.
 7. **Părpăriță Elena**, Darie Raluca-Nicoleta, Popescu Carmen-Mihaela, Nistor Manuela Tatiana, Popescu Maria-Cristina, Zaharescu Traian, Vasile Cornelia. Thermal behaviour of polypropylene/biomass composites materials. Al 23-lea Simpozion de Analiză Termică și Calorimetrie, București, 14 Februarie 2014.
 8. **Părpăriță Elena**, Zaharescu Traian, Vasile Cornelia. Chemilumiscence as method for thermal characterization of gamma irradiated polypropylene/biomass composites materials. Al 23-lea Simpozion de Analiză Termică și Calorimetrie, București, România, 14 Februarie 2014.

Postere prezentate în cadrul unor conferințe naționale sau internaționale

9. **Părpăriță Elena**, Cheaburu Catalina Natalia, Vasile Cornelia. Chitosan/Polivinyll Alcohol Blends For Active Food Packaging. COST Action FA0904 “Eco-sustainable food packaging based on polymer nanomaterials” Iași, România, 28-29th June 2010.
10. **Părpăriță Elena**, Darie Raluca Nicoleta, Vasile Cornelia. Natural polymer recovery from plant resources (biomass) in composites based on polypropylene. Iași Academic Days, Advances In Science Of Organic And Macromolecular Compounds, Iași, România, 29 september – 1 octomber 2011.
11. **Părpăriță Elena**, Brebu Mihai, Balan Mihaela, Vasile Cornelia. Pyrolysis behaviour of various kinds of biomass. Cost Action FP0901 Tulln, Austria, 27-28th March 2012.

12. Uysal Tugce, Nistor Manuela, Brebu Mihai, **Părpăriță Elena**, Yanik Jale, Vasile Cornelia. TG/DSC/FT-IR/MS Study on biomass I. Grape seeds. Workshop of Cost Action FP0901: Analytical Techniques for Biorefineries. VTT/Aalto University, Espoo, Finlanda, 30-31st August 2012.

13. **Părpăriță Elena**, Uddin Md. Azhar, Nistor Manuela-Tatiana, Vasile Cornelia. Recycling of PP hybrid bio-based composites useful in food packaging by thermal treatment methods, International Workshop, Action COST FA0904 “Characterization, Mechanics and Performance of Innovative Polymer Nanomaterials for Food Packaging Application”, Varna, Bulgaria, 24-25th September 2013.

14. **Părpăriță Elena**, Uddin Md. Azhar, Vasile Cornelia. Gazeificarea unor materiale lignocelulozice, Zilele Academice Ieșene, A XXIV-a sesiune de comunicări științifice, Progrese în stiinta compusilor organici și macromoleculari Iași, România, 3-5 Octombrie 2013.

Capitole de carte:

1. **Părpăriță Elena**, Cheaburu Cătălina Natalia, Vasile Cornelia. Alcool polivinilic componentă a ambalajelor pentru alimente. în: Noi ambalaje polimerice pentru alimente. Vasile Cornelia, Cheaburu Cătălina Natalia (Eds.), Editura Pim, Iași, pp. 152-172, 2010.

Stagii în străinătate

1. Research studies at the Graduate School of Environmental Science, Okayama University, Japan, pentru 11 luni, începând cu data de 01.05.2012.

Alte activități – membru în echipe de cercetare pentru proiecte naționale/internationale:

1. (2010-2012) International Project EUREKA E! 4952 – „New technologies for bioactive packaging obtaining” (BIOPACKAGING), Coordonator: AMCSIT-Politehnica București.

2. Acțiunea COST Action FP 0901; Analytical techniques for biorefineries;

3. COST Action FA 0904; Characterization, Mechanics and Performance of Innovative Polymer Nanomaterials for Food Packaging Application.

4. Program PN-II-PT-PCCA, proiect BIONANOMED nr. 164/2012: Antimicrobial Bionanocomposites for Medical Applications, Coordonator: Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iași; director de proiect CS. I Dr. Cornelia Vasile.