



**UNIVERSITATEA "BABEŞ-BOLYAI"**  
**CLUJ-NAPOCA**  
**FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ**  
**ŞCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ**



*Sándor Mónika*

*Sinteza particulelor de silice cu grupări  
organice grefate*

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător de doctorat

*Prof. dr. ing. Fazakas József*

Cluj-Napoca

2017

## Cuprins

|  |    |
|--|----|
| <b>Mulțumiri</b> .....   | 4  |
| <b>Cuvinte cheie</b> .....   | 4  |
| <b>Lista abrevierilor</b> .....  | 5  |
| <b>Introducere</b> .....   | 6  |
| <b>Capitolul I. Studiu de literatură</b> .....   | 9  |
| I.1 Introducere în metoda sol-gel .....  | 9  |
| I.2 Prepararea particulelor pe bază de silice.....   | 10 |
| I.3 Modificarea suprafețelor particulelor de silice .....  | 14 |
| I.4 Scurtă prezentare a substanțelor humice.....   | 14 |
| I.5 Interacțiunea acizilor humici cu particule hibride de silice .....                               | 18 |
| I.6 Interacțiunea polieter polioliilor cu particule hibride de silice .....                          | 22 |
| <b>Capitolul II. Prepararea particulelor de silice funcționalizate cu grupări amino</b> .....        | 24 |
| II.1 Materii prime și materiale .....  | 24 |
| II.2 Sinteza suporturilor de silice cu funcțiuni amino .....   | 24 |
| II.3 Metode de caracterizare.....  | 28 |
| II.4 Rezultate și discuții .....   | 29 |
| II.4.1 Analiza chimică elementală (C,H,N) .....  | 29 |
| II.4.2 Analiza termogravimetrică (TGA).....  | 30 |
| II.4.3 Analiza prin difuzia dinamică a luminii (DLS) .....   | 32 |
| II.4.4 Analiza suporturilor prin tehnica LDV .....   | 34 |
| II.4.5 Microscopie electronică de baleiaj în mediu ambiental (ESEM).....                             | 36 |
| II.4.6 Analiza spectroscopică FTIR.....  | 37 |
| II.4.7 Rezonanță magnetică nucleară de înaltă rezoluție pe solide (ssRMN) .....                      | 40 |
| II.4.8 Analiza termogravimetrică cuplată cu spectrometrie de masă (TG–MS) .....                      | 43 |
| II.4.9 Porozimetrie .....  | 44 |
| II.5 Concluzii .....   | 45 |
| <b>Capitolul III. Prepararea particulelor de silice funcționalizate cu grupări glicidiloxi</b> ..... | 46 |
| III.1 Materii prime și materiale .....   | 46 |
| III.2 Sinteza suporturilor de silice cu funcțiuni glicidiloxi .....                                  | 46 |
| III.3 Metode de caracterizare .....  | 48 |

|  |           |
|--|-----------|
| III.4 Rezultate și discuții .....  | 49        |
| III.4.1 Analiza chimică elementală (C,H,N).....  | 49        |
| III.4.2 Analiza termogravimetrică (TGA) .....  | 49        |
| III.4.3 Analiza prin difuzia dinamică a luminii (DLS) .....                                | 51        |
| III.4.4 Analiza prin tehnica LDV.....  | 52        |
| III.4.5 Analiza spectroscopică FTIR .....  | 53        |
| III.4.6 Rezonanță magnetică nucleară de înaltă rezoluție pe solide (ssRMN) .....           | 54        |
| III.5 Concluzii .....  | 55        |
| <b>Capitolul IV. Particule hibride de silice funcționalizate cu acizi humici.....</b>      | <b>56</b> |
| IV.1 Materiale .....   | 56        |
| IV.2 Izolarea acidului humic din turba de la Comandău .....                                | 56        |
| IV.3 Metoda de cuplare.....  | 58        |
| IV.4 Metode de caracterizare .....   | 59        |
| IV.5 Rezultate și discuții.....  | 60        |
| IV.5.1 Analiza spectroscopică FTIR a acizilor humici .....                                 | 60        |
| IV.5.2 Cuplarea acizilor humici cu particulele hibride de silice cu amino .....            | 61        |
| IV.5.3 Cuplarea acizilor humici cu particulele hibride de silice cu glicidiloxi .....      | 63        |
| IV.6 Concluzii.....  | 65        |
| <b>Capitolul V. Prepararea sistemelor hibride de silice bazate pe polieter-poliol.....</b> | <b>67</b> |
| V.1 Materiale .....  | 67        |
| V.2 Sinteză.....   | 68        |
| V.2.1 Funcționalizarea polieter poliolilor .....   | 68        |
| V.2.2 Prepararea hibridilor de silice .....  | 69        |
| V.3 Metode de caracterizare .....  | 70        |
| V.4 Rezultate și discuții .....  | 70        |
| V.4.1 Gradul de cuplare covalentă al poliolilor la rețeaua de silice.....                  | 70        |
| V.4.2 Spectrele <sup>13</sup> C RMN ale hibridilor de silice bazate pe polioliol .....     | 71        |
| V.4.3 Măsurători reologice .....   | 72        |
| V.4.4 Evaluarea gradului de degradare oxidativă.....                                       | 74        |
| V.5 Concluzii .....  | 75        |
| <b>Concluzii generale.....</b>   | <b>77</b> |

|  |    |
|--|----|
| <b>Bibliografie</b> .....                                    | 79 |
| <b>Lista de publicații și comunicări la conferințe</b> ..... | 87 |
| <b>Anexe</b> .....   | 89 |

**Cuvinte cheie:** *procesul sol-gel, sisteme hibride de silice cu suprafețe modificate, imobilizarea acizilor humici, polieter polioliol, suporturi de silice activate*

## **Mulțumiri**

Această lucrare a fost posibilă prin sprijinul financiar oferite de Ministerul Educației Naționale și Cercetării Științifice, CNDI-UEFISCDI, în cadrul proiectului PN-II-PT-PCCA-2013-4-0995/160/2014 (MAIA), Program PN2 P4 Parteneriat cu PCCA 2013” și de Consiliul Local al Municipiului Sfântu Gheorghe.

**Notă:** La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru figuri, tabele utilizate în cadrul tezei de doctorat.

## Lista abrevierilor

|                     |   |
|---------------------|---|
| AHA                 | acizi humici de la Aldrich              |
| APTES               | (3-aminopropil)trietoxisilan            |
| BATMS               | bis[3-(trimetoxisilil)propil]amină      |
| BETES               | 1,2-bis(trietoxisilil)etan              |
| BETMS               | 1,2-bis(trimetoxisilil)etan             |
| DABCO               | 1,4-diazo biciclo[2.2.2]octan           |
| FIN                 | benzoinedimetilacetal                   |
| GPTMS               | (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilan     |
| HA                  | acizi humici                            |
| HS                  | substanțe humice                        |
| Me <sub>2</sub> DES | dietoxidimetilsilan                     |
| Me <sub>3</sub> ES  | trimetiletoxisilan                      |
| Me <sub>3</sub> MS  | metoxitrimetilsilan                     |
| MeTES               | metiltrietoxisilan                      |
| MeTMS               | metiltrimetoxisilan                     |
| NCOTEOS             | (3-izocianatopropil)trietoxisilan       |
| OOT                 | temperatura de start a oxidării         |
| PEO                 | polieter polioliol de tip PETOL-36-3 BR |
| PHA                 | acizi humici de la turbă                |
| PPO                 | polieter polioliol de tip PETOL-48-3 MB |
| TEOS                | tetraetilortosilicat                    |
| TIP                 | tetraisopropilortotitanat               |
| VTES                | trietoxivinilsilan                      |

## Introducere

Abordarea multidisciplinară a metodei sol-gel a permis obținerea unor materiale extrem de complexe cu grupări diverse care pot fi folosite într-o gamă largă de sectoare și cu multiple aplicații (catalizatori, senzori, componente optice active, materiale transparente, etc.).

Metoda de preparare sol-gel conferă materialului final proprietăți speciale: porozitate și omogenitate ridicată, volum foarte mare al porilor, densitate extrem de scăzută și suprafață specifică foarte mare [1].

Particulele de silice se pot obține prin hidroliza și policondensarea precursorilor, de exemplu alcoxizilor metalici, conform metodei sol-gel. Materialele hibride organice-anorganice pe bază de silice se pot prepara prin modificarea funcțiunilor de silanol de pe suprafață. Prin urmare, atomii activi de hidrogen ai grupărilor silanol dispersați pe suprafața de silice pot reacționa cu grupările organosilil cu formula generală  $(RO)_3SiY$ , Y fiind o catenă organică care conține grupările funcționale dorite [2].

Metoda facilitează prepararea particulelor hibride de silice funcționalizate cu grupări (de exemplu funcțiuni amino sau glicidiloxi), având capacitate de interacționare cu acizii humici (HA). În timpul sintezei – alături de aceste grupări – se pot folosi și derivați de silice mono-, bi- și respectiv trifuncționali pentru blocarea unor grupări Si-OH reziduale, permițând astfel accesul mai ușor al HA la grupările de cuplare.

Imobilizarea acizilor humici (care sunt substanțe macromoleculare, heterociclice, condensate, cu grad de polimerizare diferit și funcțiuni organice multiple și complexe [3]) pe suprafețele suporturilor hibride de silice conduce la obținerea unor materiale cu proprietăți de complexare caracteristic acizilor humici. De asemenea, silicagelul conferă produselor insolubilitate, stabilitate termică și chimică ridicată [4].

Suporturile de silice activate cu acizii humici pot fi folosite ca bioadsorbant pentru îndepărtarea contaminanților metalici sau organici din apă și/sau alți solvenți [5-8], evitând în același timp eliminarea acidului humic prin solubilizare. În alte aplicații se regăsesc: imobilizarea enzimelor [9] precum și investigațiile proprietăților de legare a ionilor radioactivi și poluanților organici în sol și sedimente [2]. În plus, prezintă avantaj faptul că aceste materiale pot fi refolosite fără producere de deșeuri [10].

Unul dintre principalele avantaje ale utilizării bioadsorbantului este că biomasa este abundentă în mod natural cu un cost redus (comparativ cu adsorbantii sintetici), și, în plus, este foarte eficient și netoxic [11].

Prin cuplarea diferitelor substanțe organice cu particulele hibride conținând agenți de cuplare silanici rezultă materiale cu proprietăți îmbunătățite. Materialele hibride grefate cu polimeri organici devin mai flexibile și mai puțin fisurabile în timpul uscării [12-13], componentul anorganic le conferă și stabilitate termică mai ridicată [14,15].

## Scopul și obiectivele lucrării

**SCOPUL GENERAL** al acestei lucrări este obținerea unor noi nanomateriale bazate pe particule hibride de silice care sunt capabile să interacționeze cu substanțe organice.

**PRIMUL OBIECTIV** al lucrării de doctorat este obținerea și caracterizarea unor materiale hibride, de tip silice, sintetizate în prezența unor co-precursori de silice, funcționalizate cu grupări capabile de a interacționa chimic cu acizii humici.

**AL DOILEA OBIECTIV** este focalizată asupra funcționalizării particulelor de silice prevăzute cu funcțiuni amino și respectiv glicidiloxi cu acizi humici.

Pentru realizarea primele doi obiective este necesară efectuarea unor studii aprofundate teoretice și experimentale referitor la:

- extracția acizilor humici din turba de la Comandău;
- obținerea unor particule de silice, utilizând procedeul sol-gel, catalizat bazic;
- generarea unor funcțiuni de tip amino, respectiv glicidiloxi (în unele cazuri simultan a grupărilor alchilice) la suprafața particulelor de silice preformate;
- grefarea macromoleculor de acizi humici pe suprafața particulelor hibride de silice;
- evaluarea proprietăților fizico-chimice ale materialelor sintetizate în funcție de parametrii de lucru.

**AL TREILEA OBIECTIV** al lucrării este obținerea și caracterizarea unor materiale hibride, de tip silice, sintetizate în prezența unor polieter polioliol ca atare sau funcționalizați cu (3-izocianatopropil)trietoxisilan.

Pentru atingerea celui de-al treilea obiectiv, am realizat o cercetare teoretică și experimentală referitor la:

- funcționalizarea inițială a polieter polioliolilor cu (3-izocianatopropil)trietoxisilan (NCOTEOS);

- obținerea silicei grefate cu diferiți polieter polioli ca atare sau modificați cu NCOTEOS prin metoda sol-gel, în cataliză acidă;
- evaluarea gradului de cuplare al polieter poliolilor și investigarea stabilității materialelor obținute prin diferite metode.

## **Structura tezei de doctorat**

Lucrarea este organizată în șapte mari părți ce prezintă o secțiune introductivă, date din literatura de specialitate, cercetările efectuate și rezultatele acestora și în final o secțiune de concluzii generale.

Secțiunea introductivă descrie în general importanța metodei sol-gel, obținerea particulelor hibride de silice pornind de la alcoxid silanici, posibilitatea grefării acizilor humici și respectiv a polieter poliolilor la suprafața hibridilor rezultând materiale cu proprietăți avansate și importanța acestora. De asemenea prezintă scopul și obiectivele acestei cercetări.

În prima parte s-a efectuat un studiu de literatură, în care este realizată o cercetare bibliografică privind tema tezei de doctorat (introducere în metoda sol-gel, modul de preparare a particulelor de silice și modificarea suprafeței lor, interacțiunile acizilor humici, respectiv ale polieter poliolilor cu particule hibride de silice).

A doua parte a tezei de doctorat se referă la prepararea și caracterizarea unor particule hibride de silice sintetizate prin procedeul sol-gel în mediu apos, catalizat bazic utilizând diferiți agenți de cuplare (grupări amino, respectiv glicidiloxi) și de spațiere (grupări alchilice).

A treia parte prezintă cuplarea acizilor humici la particule hibride de silice grefate cu funcțiuni amino, respectiv glicidiloxi (în unele cazuri spațiate cu grupări alchilice). Sunt prezentate comparativ interacțiunile silicelor funcționalizate cu grupări amino sau glicidiloxi, cu diferite tipuri de acizi humici.

În ultima parte, s-a studiat posibilitatea obținerii silicei grefate cu diferiți polieter polioli ca atare sau modificați inițial cu 3-izocianatopropil)trietoxisilan prin metoda sol-gel, în cataliză acidă. În continuarea s-a evaluat stabilitatea materialelor obținute prin diferite metode și de asemenea gradul de cuplare al poliolilor.

În finalul lucrării sunt prezentate concluziile generale, diseminarea rezultatelor, bibliografia și anexele.



## Capitolul I. Studiu de literatură

Nanoparticulele de silice ocupă o poziție importantă în cercetarea științifică, datorită pregătirii lor ușoare și utilizării lor pe scară largă în aplicații electronice și de protecție, membrane, senzori, etc.

Prin urmare, în ultimele decenii s-au realizat multe cercetări intensive la nivel mondial în scopul de a identifica noi metode de obținere și de a detecta și extinde domeniile de aplicare ale particulelor bazate pe silice.

Alcoxizii metalici sunt cei mai utilizați precursori în sintezele sol-gel. Prin hidroliza și condensarea acestor precursori se formează particulele de silice [16,17]. Reacțiile de hidroliză și condensare sunt influențate de mai mulți factori, cum ar fi pH-ul, temperatura, natura chimică a grupărilor alcoxi și solventul. Printre acești factori, pH-ul joacă un rol cheie, pentru că este cunoscut că, în cataliză acidă, hidroliza este mult mai rapidă decât condensarea. Aceasta conduce la o rețea tridimensională care conține grupări silanol reziduale care pot interacționa prin formarea legăturilor de hidrogen. Datorită acestor interacțiuni gradul de condensare nu este foarte mare. În caz contrar, în cataliză bazică sau organometalică, hidroliza este foarte lentă. Rețeaua tridimensională rezultată nu conține grupări silanol reziduale, astfel încât se obține un grad de condensare mai ridicat.

Nanomaterialele pe bază de silice au o importanță deosebită în știința materialelor moderne. După formarea particulelor de silice, grupările silanol prezente în suprafață pot fi modificate cu ușurință prin diferite tehnici fizice și/sau chimice, schimbând astfel proprietățile fizico-chimice și, respectiv coloidale ale sistemului, de exemplu hidrofobizarea particulei care a avut inițial un caracter hidrofil.

În cazul materialelor hibride de silice formate în urma procesului sol-gel prin hidroliza și condensarea tetraetilortosilicatului (TEOS) cu alți organosilani ( $R_xSi(OR)_{4-x}$ , unde R este o grupare alchil, precursorul TEOS construiește rețeaua de silice în timp ce precursorii organosilanici participă și la formarea rețelei de silice iar grupările sale organice nehidrolizabile se încorporează pe suprafață. De aceea în timpul procesului sol-gel se pot folosi alături de silanii tetrafuncționali și organosilanii mono-, di- și trifuncționali pentru funcționalizarea particulelor având una, două sau trei grupări nehidrolizabile, care pot fi reactive acționând ca agent de

cuplare (grupări amino [18] sau izocianat [19]) ori nereactive (grupări alchilice) având un rol de spațiere [20].

Astfel, se formează materialele hibride organice-anorganice care sunt studiate extensiv în literatură [10,16]. Aceste materiale hibride combină proprietățile compușilor anorganici (flexibilitate, densitate scăzută, rezistența la căldură, păstrarea proprietăților mecanice la temperaturi ridicate, și dilatare termică redusă) și organici (flexibilitate, constantă dielectrică scăzută și ductibilitate), într-un singur material [10,21].

Compușii organosilanici au fost utilizați pentru modificarea și îmbunătățirea proprietăților de suprafață ale silicei policondensate. Structura suprafeței particulelor de silice poate fi schimbată funcție de condițiile de reacție [11,20,22], astfel materialul hibrid conține grupările funcționale dorite pe suprafața sa.

Procesul sol-gel este utilizat pe scară largă atât în cercetare și cât și în tehnologie pentru că permite încorporarea relativ ușoară a componentilor organici într-o matrice anorganică.

Una dintre cele mai promițătoare aplicații ale materialelor hibride este folosirea lor ca suport pentru imobilizarea biomoleculelor, în special acizilor humici (HA). Suportul activat cu acid humic are caracteristici complexe: insolubilitate, stabilitate mecanică, termică-chimică și porozitate, datorită matricei de silice și capacități de sorbție datorită acizilor humici [4].

Se pot încorpora într-un cadru de siliciu anorganic și polimerii organici rezultând un material final mai flexibil și mai puțin predispus la fisurare în timpul etapei de uscare [12,13], și componentul anorganic acordă și o stabilitate termică ridicată [14].

## Capitolul II. Prepararea particulelor de silice funcționalizate cu grupări amino

### II.1 Sinteza suporturilor de silice cu funcțiuni amino

Sinteza suporturilor de silice cu funcțiuni amino s-a realizat în două etape:

1. Prepararea materialelor de silice preformate (particule de  $\text{SiO}_2$ ): într-un balon prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent și braț de alimentare, se introduc 40 ml amoniac și 200 ml alcool etilic. Peste acest amestec se introduc sub agitare (~ 200 rpm) 10 g TEOS (0,048 mol) diluat în 40 ml etanol. Amestecul se menține sub agitare timp de două ore la temperatura camerei [23].
2. Prepararea materialelor de silice funcționalizate cu grupări amino: peste dispersia preparată în prima etapă se adaugă continuu timp de două ore 0,532 g aminopropiltriethoxisilanul (APTES) (0,0024 mol) diluat în 4 ml etanol. Această cantitate asigură un raport molar de 1/20 APTES/TEOS, conform metodei descrise de Brambilla și colab. [24].

În unele cazuri, au fost introduși simultan cu APTES și organosilani alchilici conținând una sau mai multe grupări nehidrolizabile pentru spațierea funcțiunilor amino. La terminarea adăugării continue se lasă amestecul sub agitare încă două ore și apoi întregul amestec se lasă în repaus peste noapte. După aceea o parte din dispersia rezultată se păstrează într-o sticlă închisă și o altă parte se transvazează într-o cutie Petri și se lasă să se usuce timp de 3-4 zile la temperatura camerei. În final se usucă sub vid la 40 °C.

În cazul **probei 1** (numai din APTES), 10,6 g APTES diluat în 40 ml etanol se introduc într-o soluție de 40 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) și 200 ml etanol. Acest amestec se menține sub agitare timp de patru ore la temperatura camerei și apoi se lasă în repaus peste noapte. Ziua următoare se obține o dispersie omogenă și transparentă. După îndepărtarea compușilor volatili, solidul rezultat a fost transparent și dificil de măcinat. Această probă de referință a fost preparată pentru a demonstra efectul de împiedicare sterică indus de densitatea mare a grupărilor amino în suprafața silicei asupra capacității de a imobiliza HA.

Variantele experimentale realizate în prezența de aminopropiltriethoxisilan (APTES) și rapoartele molare folosite sunt menționate în **Tabelul 2.1**.

## II.2 Metode de caracterizare

Structura și morfologia particulelor de silice cu amino au fost caracterizate folosind tehnici de vârf în domeniu:

- compoziția elementală – *analiza elementală (C,H,N)*;
- comportament termic – *analiza termogravimetrică (TGA)*;
- diametrul hidrodinamic mediu și distribuția dimensiunilor – *analiza prin difuzia dinamică a luminii – tehnica DLS (Dynamic Light Scattering)*;
- potențialul zeta – *tehnica LDV (Laser Doppler Velocimetry)*;
- morfologia – *microscopie electronică de baleiaj ambiental (ESEM)*;
- structura – *spectroscopie FTIR și de rezonanță magnetică nucleară pe solid (ssRMN)*.

## II.3 Rezultate și discuții

### II.3.1 Analiza chimică elementală (C,H,N)

**Tabel. 2.1 Procente de carbon, azot și hidrogen ale sistemelor sintetizate**

| Nr. de probă | Particule hibride de silice    | Raport molar | Carbon (%) | Azot (%) | Hidrogen (%) |
|--------------|--------------------------------|--------------|------------|----------|--------------|
| 1            | APTES                          | -            | 27,63      | 9,64     | 6,13         |
| 2            | TEOS                           | -            | 0,94       | 0,55     | 1,36         |
| 3            | TEOS/APTES                     | 20/1         | 5,98       | 2,30     | 2,15         |
| 4            | TEOS/APTES/MeTES               | 20/1/1       | 3,27       | 1,21     | 1,87         |
| 5            | TEOS/APTES/Me <sub>2</sub> DES | 20/1/1       | 4,74       | 1,61     | 2,25         |
| 6            | TEOS/APTES/Me <sub>3</sub> ES  | 20/1/1       | 3,83       | 1,58     | 1,89         |
| 7            | TEOS/APTES/BETES               | 20/1/0,5     | 4,42       | 1,57     | 2,06         |
| 8            | TEOS/APTES/Me <sub>3</sub> ES  | 10/1/1       | 5,01       | 1,86     | 1,72         |
| 9            | TEOS/BETES                     | 10/0,5       | 2,96       | 0        | 1,49         |
| 10           | TEOS/Me <sub>3</sub> ES        | 10/1         | 2,15       | 0,77     | 1,42         |
| 11           | TEOS/Me <sub>2</sub> DES       | 10/1         | 3,02       | 0        | 1,41         |
| 12           | TEOS/BAPTMS                    | 2/1          | 19,76      | 4,64     | 4,39         |

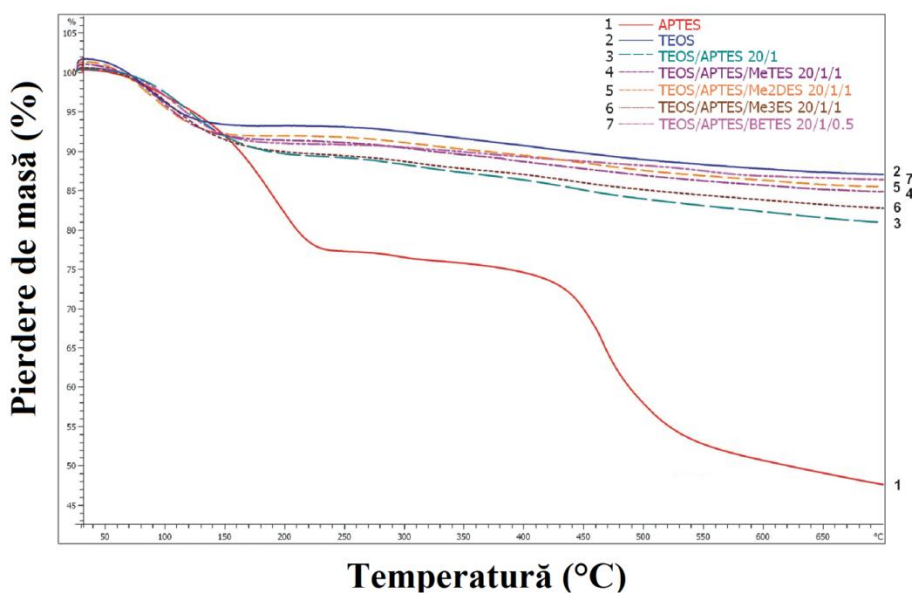
Procentele de carbon determinate sunt prezentate în **Tabelul 2.1** și sunt variabile, în funcție de raportul molar al precursorilor folosiți în timpul procesului de sinteză. Așa cum era de așteptat, cel mai mare conținut de carbon a fost măsurat pentru **proba 1** conținând numai

APTES, în timp ce cea mai mică valoare s-a obținut în cazul particulei sintetizate numai din TEOS (**proba 2**). Grefarea precursorului APTES (**proba 3**) pe suprafața particulelor de silice preformate crește ponderea conținutului de carbon în hibridul final.

Analizând rezultatele prezentate în **Tabelul 2.1** trebuie remarcat că în cazul probelor unde au fost adăugați alături de cei doi precursori (TEOS și APTES) și derivați alchilici de silice în amestecurile sol-gel (**probele 4-8**), valorile conținutului de carbon sunt puțin mai scăzute față de cele din sistemul TEOS/APTES.

### II.3.2 Analiza termogravimetrică (TGA)

Rezultatele TGA au fost în concordanță cu datele prezentate anterior, pierderea în greutate fiind, în general, proporțională cu conținutul de carbon, iar abaterile mici observate sunt cauzate de îndepărtarea apei adsorbite în primul intervalul de temperatură.



**Figura 2.4** Descompunerea termică a sistemelor hibride modificate cu amino

**Proba 1** cu cel mai mare conținut de carbon a arătat cea mai mare valoare a pierderii în greutate, în timp ce pentru **proba 2** având cel mai mic conținut de carbon, s-a înregistrat cea mai mică valoare a pierderii de masă.

Pierderile de masă diferite au fost reprezentate în **Figura 2.4**. Cele mai importante diferențe ale pierderii de masă au fost observate în primul interval de temperatură, ce corespunde

eliberării de apă și a altor solvenți. **Proba 1** având un caracter hidrofil și o rețea mai puțin reticulată, prezintă cea mai mare scădere în greutate din cauza eliminării apei.

În cel de al doilea interval de temperatură (250-450 °C) are loc degradarea catenelor aminopropil și alchil (acestea din urmă numai dacă alchilsilani au fost adăugați în sistemul de reacție). Ultimul interval de temperatură (450-700 °C) corespunde dehidroxilării grupărilor Si-OH, ceea ce a dus la formarea grupărilor Si-O-Si. **Proba 1** (conținând numai APTES), având un aspect voluminos după uscare, prezintă o pierdere de masă mult mai mare datorită conținutului ridicat de grupări Si-OH necondensate.

**Tabel 2.2** Valorile pierderilor în greutate și reziduurile aferente

| Nr. de probă | Particule hibride de silice    | Raport molar | Pierdere de masă (%) |            |            | Reziduu anorganic la 700°C (%) |
|--------------|--------------------------------|--------------|----------------------|------------|------------|--------------------------------|
|              |                                |              | 25-250 °C            | 250-450 °C | 450-700 °C |                                |
| 1            | APTES                          | -            | 23,1                 | 7,5        | 22,1       | 47,3                           |
| 2            | TEOS                           | -            | 9,6                  | 2,3        | 2,3        | 85,8                           |
| 3            | TEOS/APTES                     | 20/1         | 11,0                 | 4,4        | 4,1        | 80,5                           |
| 4            | TEOS/APTES/MeTES               | 20/1/1       | 9,6                  | 3,7        | 2,9        | 83,8                           |
| 5            | TEOS/APTES/Me <sub>2</sub> DES | 20/1/1       | 9,4                  | 3,5        | 3,0        | 84,1                           |
| 6            | TEOS/APTES/Me <sub>3</sub> ES  | 20/1/1       | 11,0                 | 3,6        | 3,2        | 82,2                           |
| 7            | TEOS/APTES/BETES               | 20/1/0,5     | 8,5                  | 3,5        | 2,7        | 85,3                           |
| 8            | TEOS/APTES/Me <sub>3</sub> ES  | 10/1/1       | 13,6                 | 4,6        | 5,1        | 76,7                           |
| 9            | TEOS/BETES                     | 10/0,5       | 10,6                 | 4,1        | 2,2        | 83,1                           |
| 10           | TEOS/Me <sub>3</sub> ES        | 10/1         | 8,9                  | 4,2        | 1,6        | 85,3                           |
| 11           | TEOS/Me <sub>2</sub> DES       | 10/1         | 11,6                 | 3,8        | 2,1        | 82,5                           |
| 12           | TEOS/BAPTMS                    | 2/1          | 18,0                 | 14,7       | 5,1        | 62,2                           |

Valoarea cantității reziduuului anorganic măsurată la 700 °C scade corespunzător cu creșterea conținutului de componentă organică (**Tabelul 2.2**).

### II.3.3 Analiza prin difuzia dinamică a luminii (DLS)

Valorile diametrului hidrodinamic mediu al particulelor sunt prezentate în **Tabelul 2.3** și au fost înregistrate prin diluarea probelor în apă distilată. Diametrul mediu măsurat la **proba 1** este 580 nm. Aici precizia de măsurare este mai mică deoarece dispersia coloidală a fost foarte complexă, conținând agregate de diferite dimensiuni. În plus, după uscarea acestui sistem sol-gel,

s-a obținut o particulă voluminoasă. **Proba 2** are un diametru mediu de 549 nm și o distribuție de mărime de particulă îngustă, indicând obținerea cu succes a particulelor Stöber de silice uniforme.

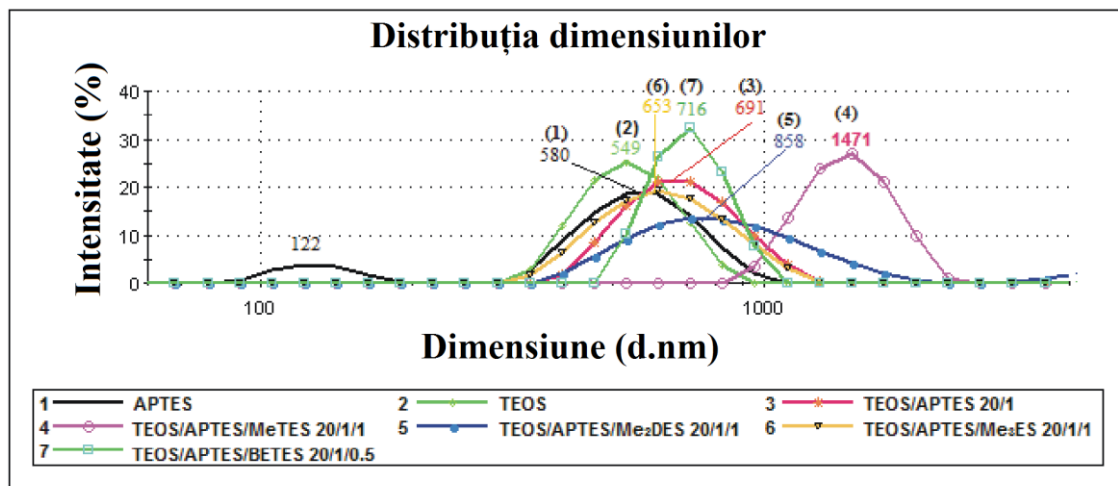
**Tabel 2.3 Dimensiunile și potențialele zeta ale suporturilor studiate**

| Nr. de probă | Particule hibride de silice    | Raport molar | Diametru mediu (nm) | Potențial Zeta (mV) |
|--------------|--------------------------------|--------------|---------------------|---------------------|
| 1            | APTES                          | -            | 580                 | -19                 |
| 2            | TEOS                           | -            | 549                 | -45                 |
| 3            | TEOS/APTES                     | 20/1         | 691                 | 15                  |
| 4            | TEOS/APTES/MeTES               | 20/1/1       | 1471                | 52                  |
| 5            | TEOS/APTES/Me <sub>2</sub> DES | 20/1/1       | 858                 | 27                  |
| 6            | TEOS/APTES/Me <sub>3</sub> ES  | 20/1/1       | 653                 | 13                  |
| 7            | TEOS/APTES/BETES               | 20/1/0,5     | 716                 | 53                  |
| 8            | TEOS/APTES/Me <sub>3</sub> ES  | 10/1/1       | 558                 | -5                  |
| 9            | TEOS/BETES                     | 10/0,5       | 590                 | -48                 |
| 10           | TEOS/Me <sub>3</sub> ES        | 10/1         | 613                 | -54                 |
| 11           | TEOS/Me <sub>2</sub> DES       | 10/1         | 633                 | -40                 |
| 12           | TEOS/BAPTMS                    | 2/1          | 630                 | 35                  |

Conform măsurătorilor DLS, prin grefarea funcțiunilor aminopropil pe suprafața particulelor de silice preformate, diametrul hidrodinamic al particulelor rezultate crește de la 549 (**proba 2**) la 691 nm (**proba 3**). Când s-au folosit derivații alchilici, dimensiunea particulelor depinde de raportul molar al alchilsilanilor adăugați lângă APTES în sistemul de reacție.

Când s-a folosit BETES având un rol de spațiere (**proba 7**), diametrul mediu înregistrat (716 nm) este doar puțin mai mare decât cel înregistrat pentru **proba 3** (691 nm). Deși s-a obținut o distribuție de mărime mai îngustă pentru **proba 7**, în comparație cu **proba 3**, deja fiind cunoscut faptul că BETES are și rol de reticulare în procesul sol-gel, rezultând o rețea de silice mai compactă (**Figura 2.5**). De asemenea, trebuie remarcat și faptul că, prin introducerea grupărilor metil sau dimetil cu rol de spațiere, dimensiunea crește semnificativ și distribuția devine mult mai largă. Probabil acest lucru se datorează faptului că particulele arată o capacitate crescută de a forma agregate datorită prezenței grupărilor hidrofobe (metil). De aceea, cele mai mari valori ale diametrului hidrodinamic mediu (**Tabelul 2.3**) au fost înregistrate pentru **probele**

**4** (1471 nm) și, respectiv **5** (858 nm). Aceste două probe au arătat un înalt comportament hidrofob, plutind pe partea superioară a dispersiei apoase și necesită un efort sporit să fie omogenizate pentru analiza DLS.



**Figura 2.5 Distribuția dimensiunilor particulelor de silice cu aminopropil**

S-a obținut un rezultat surprinzător în cazul **probei 6** (folosind Me<sub>3</sub>ES cu rol de spațiere) unde atât diametrul mediu (653 nm) cât și distribuția de mărime sunt aproape similare cu cele obținute pentru **proba 3** (691 nm), indicând, în concordanță cu datele <sup>13</sup>C-ssRMN (vezi mai târziu), lipsa de integrare a grupărilor trimetil în rețeaua de silice preformată.

### II.3.4 Analiza suporturilor prin tehnica LDV

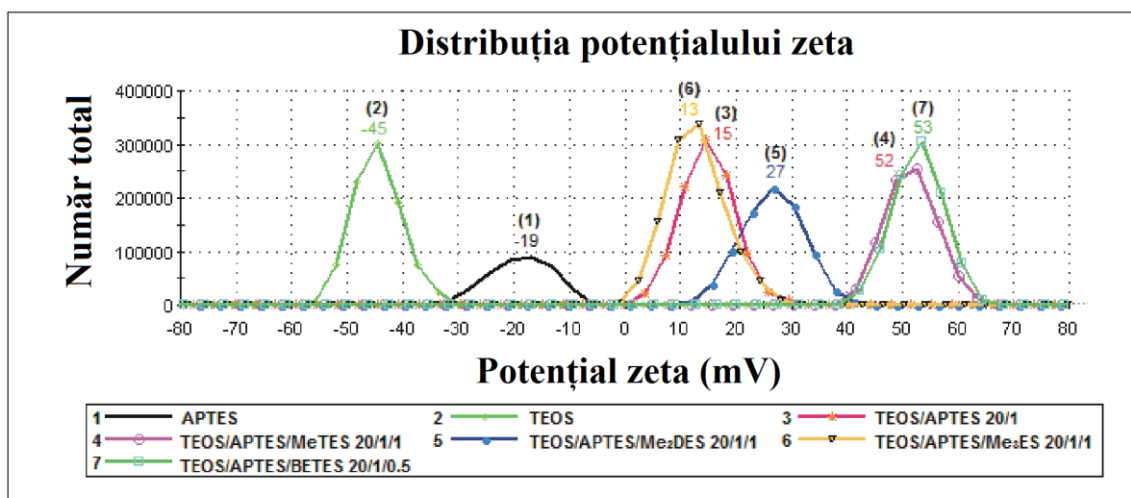
Valorile potențialului zeta sunt prezentate în **Figura 2.6** (potențialul generat de planul alunecare) și măsurătorile au fost efectuate prin dispersarea probelor în apă distilată. Așa cum era de așteptat, această valoare este negativă pentru **probele 2** (-45 mV), și respectiv **9** (-48 mV), datorită densității mari a grupărilor silanol (Si-OH) prezente pe suprafața particulelor de silice.

Prin grefarea funcțiilor aminopropil pe suprafața particulei de SiO<sub>2</sub> preformate, sarcina de suprafață a acesteia se modifică. Ca urmare, valoarea potențialului zeta se deplasează spre valori pozitive (**probe 3-7**, **Tabel 2.3**). În plus, hibridii alchil-aminopropil (**probe 4-7**) arată o creștere a valorilor potențialului zeta, cu creșterea probabilității de interacțiune a Si-OH din suprafața particulelor cu grupările reactive etoxi disponibile din alchil-silani. În aceste condiții (în apă distilată) funcțiunile -NH<sub>2</sub> din APTES pot fi protonate într-o măsură tot mai mare. Astfel,



grefarea simultană (lângă APTES) a alchil-silanilor di- sau trifuncționali (MeTES-**proba 4** și BETES-**proba 7**) a dus la cele mai mari valori ale potențialului zeta (52 mV și respectiv 53 mV).

Hibridul cu co-precursorul bifuncțional (Me<sub>2</sub>DES-**proba 5**) prezintă un potențial zeta inferior (27 mV), în timp ce utilizarea concomitentă a precursorului monofuncțional (Me<sub>3</sub>ES-**proba 6**) a condus la o valoare de potențial zeta (13 mV) foarte asemănătoare cu cea înregistrată la hibridul pregătit numai din APTES și TEOS (**proba 3**, 15 mV).



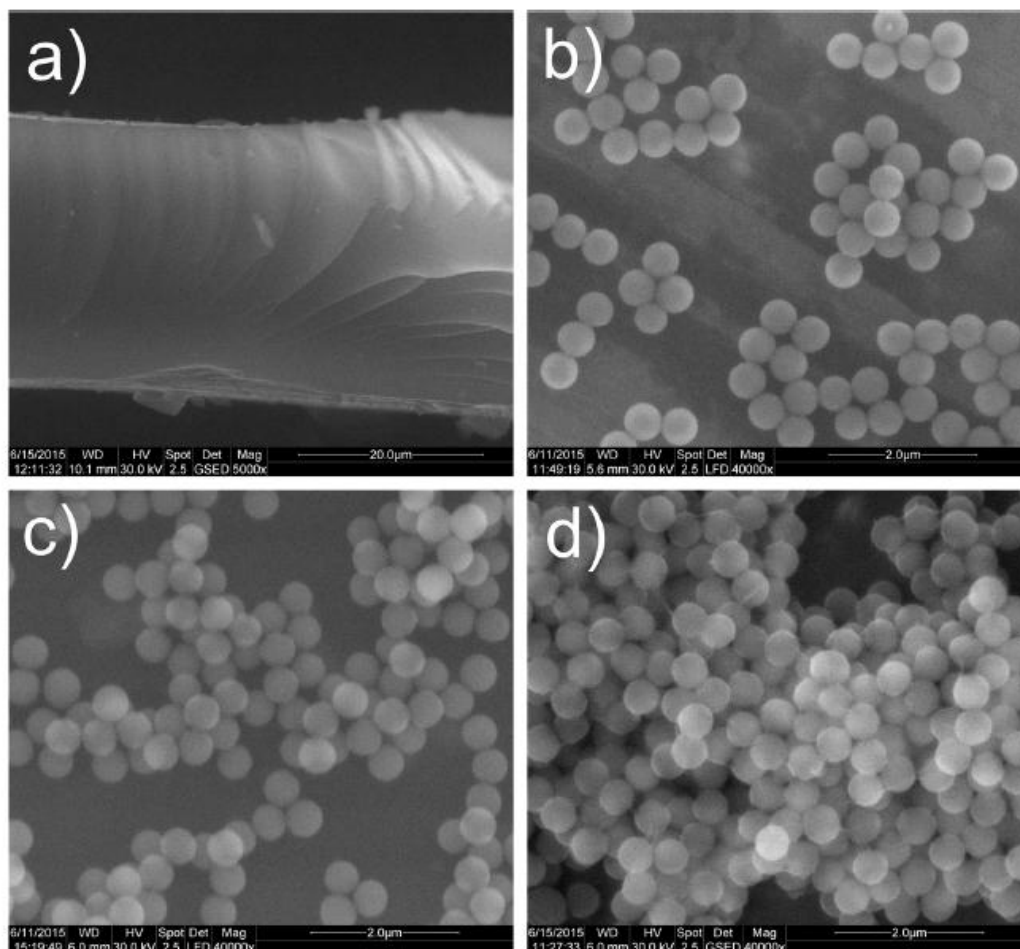
**Figura 2.6 Distribuția potențialului zeta al particulelor de silice funcționalizate cu aminopropil**

În cazul **probelor 1** și **8**, prin creșterea semnificativă a densității funcțiilor aminopropilului, aceste lanțuri hidrofobe tind să se auto-asocieze și să se orienteze către interiorul particulei de silice. Are loc un mecanism de inversare de fază, unde funcțiile -NH<sub>2</sub> sunt ascunse de cele mai multe ori în interiorul scheletului hibrid de silice, în timp ce funcțiile Si-O rămân predominant expuse față de apă. Astfel, pentru ambele probe, valoarea potențialului zeta rămâne negativă (-19 mV și respectiv -5 mV), dar mai mari față de cele înregistrate pentru probele fără APTES, deoarece funcțiile amino sunt încă parțial capabile să interacționeze cu mediul înconjurător.

### II.3.5 Microscopie electronică de baleiaj în mediu ambiental (ESEM)

Imaginile ESEM ale unora dintre hibridi aminosilicați studiați sunt prezentate în **Figura 2.7. Proba 1**, obținută în urma reacției sol-gel a precursorului APTES, este un hibrid cu o proprietate filmogenă, a cărei secțiune transversală poate fi văzută în **Figura 2.7a**. În **Figura**

**2.7b** se pot observa particulele de  $\text{SiO}_2$  uniforme și sferice rezultate din reacția de condensare a TEOS-ului (**proba 2**). Prin grefarea unei cantități mici de APTES la aceste particule de  $\text{SiO}_2$  preformate (1 mol de APTES la 20 moli de TEOS), nu se observă nicio schimbare semnificativă în forma sau dimensiunea particulelor (**Figura 2.7c**).

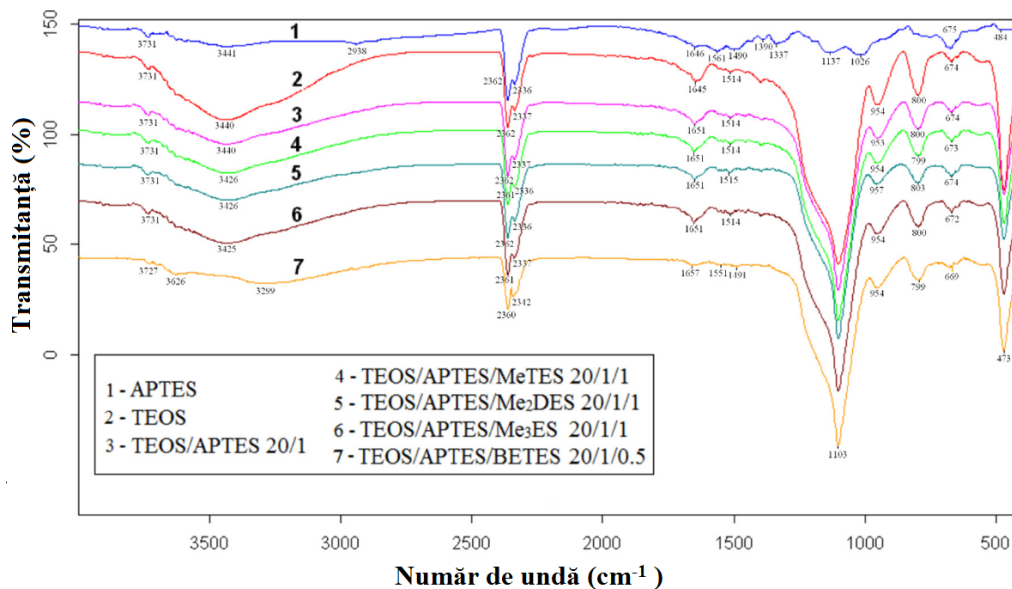


**Figura 2.7** Imagini ESEM: (a) proba 1 conținând numai APTES; (b) particule de silice sintetizate din TEOS (proba 2); (c) particule de silice funcționalizate cu APTES (proba 3); și (d) particule de silice grefate cu MeTES și APTES (proba 4)

Dimensiunea particulelor estimate prin analize ESEM nu par să se schimbe nici după grefarea aminopropilului sau lanțurilor alchil pe suprafața particulelor. Astfel, în cazul **probei 4** (**Figura 2.7d**), se observă o ambalare mai apropiată a particulelor funcționalizate cu metil- și aminopropil datorită interacțiunilor hidrofobe. Cu toate acestea, dimensiunea particulelor, se pare, că rămâne nemodificată după uscare.

### II.3.6 Analiza spectroscopică FTIR

**Figura 2.8** prezintă spectrele FTIR (spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier) în domeniul de frecvență 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  ale silicei pure (sintetizate din TEOS – **proba 2** sau APTES – **proba 1**) și ale materialelor hibride de tip silice modificate cu aminopropil (**probele 3-7**) și preparate prin tehnica sol-gel. Din cauza ponderii reduse a precursorului APTES utilizat pentru funcționalizarea acestor particule de silice în comparație cu TEOS folosit pentru obținerea particulelor inițiale (raport molar TEOS/APTES = 20/1), vibrațiile specifice sunt suprapuse peste vibrațiile puternice ale rețelei anorganice de silice.



**Figura 2.8 Spectrele FTIR ale probelor cu APTES**

Banda largă care este cuprinsă între 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , poate fi atribuită grupărilor de silanol (Si-OH) parțial hidratate și conectate prin legături de hidrogen. Benzile au fost cauzate de vibrația de deformare a grupărilor hidroxil sau de vibrația de întindere a grupărilor OH existente pe suprafață.

Pentru probele modificate cu aminopropil, grupările silanol care sunt prezentate în spectrul **probei 2** (banda largă la  $\sim 3440 \text{ cm}^{-1}$ ) au fost parțial consumate prin reacția cu APTES.

Regiunea de 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  corespunde vibrațiilor de întindere simetrice și asimetrice ale grupărilor  $\text{CH}_2$  din segmentul aminopropil. În domeniul de 1680-1620  $\text{cm}^{-1}$ , banda la  $\sim 1646 \text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrației de întindere a grupării C=O și se suprapune peste banda la  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  caracteristică formării de  $\text{NH}_3^+$  (dioxidul de carbon este adsorbit pe particulele hibride de

silice). Banda la  $1491\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită vibrațiilor de îndoire (deformare) N-H din gruparea amino primară ( $\text{R-NH}_2$ ). Banda de la  $1390\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită grupării bicarbonat ( $\text{C=O}$  îndoire).

Principalele benzi din regiunea  $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  sunt o combinație de benzi generate de vibrațiile rețelei silice: banda intensă la  $\sim 1103\text{ cm}^{-1}$  (vibrații de întindere asimetrică ale inelului  $\text{SiO}_4$ ),  $\sim 954\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O-Si}$  vibrații de întindere simetrică în interiorul tetraedrului  $\text{SiO}_4$ ),  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O-Si-O}$  întindere simetrică),  $\sim 473\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O-Si}$  îndoire în tetraedrul  $\text{SiO}_4$ ). Așa cum era de așteptat, intensitățile acestor benzi de absorbție scad odată cu reducerea ponderii TEOS în amestecul de reacție inițial.

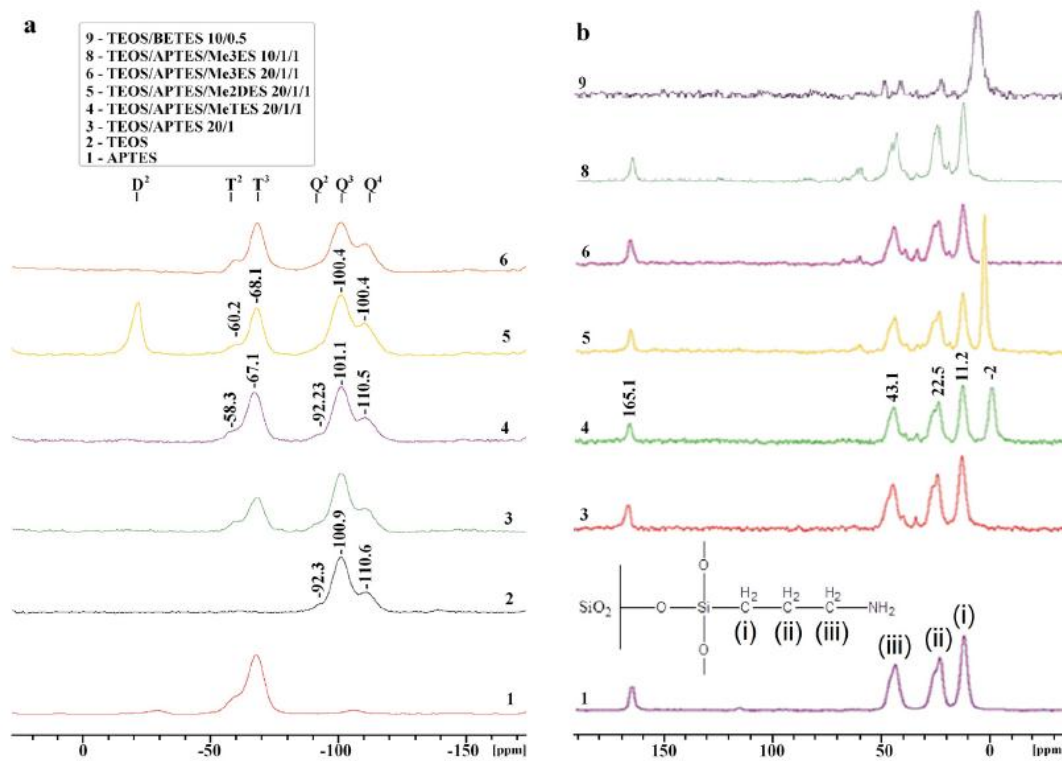
### II.3.7 Rezonanță magnetică nucleară de înaltă rezoluție pe solide (ssRMN)

Spectrele  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS RMN ale particulelor de  $\text{SiO}_2$  sintetizate din TEOS (**proba 2**) și din APTES (**proba 1**) și ale particulelor hibride de silice funcționalizate (**probe 3-6**) sunt prezentate în **Figura 2.10a**. Atribuirile semnalelor D, T și Q sunt de asemenea marcate. Spectrul **probei 2** conține trei semnale la  $-92,3$ ,  $-100,9$  și  $-110,6$  ppm. Primul este atribuit atomilor de siliciu cu două legături siloxanice și două legături cu gruparea hidroxil (sunt grupări silanol geminali), desemnat ca  $\text{Q}^2$ ; cel de al doilea este generat de atomii de siliciu, cu trei legături siloxanice și o legătură cu gruparea hidroxil (se găsesc pe suprafață), desemnat ca  $\text{Q}^3$ ; și ultimul reprezintă atomii de siliciu, cu patru legături siloxanice care formează structura de bază a silicei, desemnat ca  $\text{Q}^4$ .

Atașarea co-precursorilor di- și trifuncționali conduce la apariția altor semnale. Semnalul de la  $-20$  ppm este atribuit structurilor  $-\text{O}_2\text{SiR}_2$ , desemnat ca  $\text{D}^2$ , semnalul în jurul  $-60$  ppm este atribuit structurilor  $-\text{O}_2\text{Si(OH)R}$ , desemnat ca  $\text{T}^2$ , și respectiv în jurul  $-68$  ppm este atribuit structurilor  $-\text{O}_3\text{SiR}$ , desemnat ca  $\text{T}^3$ . Semnalul de la aproximativ  $-20$  ppm, din spectrul **probei 5**, se datorează derivaților  $\text{Me}_2\text{DES}$  legați covalent (un grup  $\text{D}^2$ ), în timp ce semnalele  $\text{T}^2$  și  $\text{T}^3$  indică atașarea APTES-ului hidrolizat (și MeTES pentru **proba 4**) la rețeaua de silice preformată pe bază de TEOS. Adăugarea liganzilor monofuncționali (de exemplu,  $\text{Me}_3\text{ES}$ ) nu a putut fi confirmată (vezi spectrul **probei 6**, care este identic cu cel al **probei 3**).

**Figura 2.10b** prezintă spectrele  $^{13}\text{C}$  CP/MAS RMN obținute pentru APTES (**proba 1**) și hibridii pe bază de TEOS/APTES (**probe 3-6, 8 și 9**). În conformitate cu așteptările noastre, în spectrul  $^{13}\text{C}$  RMN al **probei 1**, trei semnale sunt observate la  $43$  ppm (umăr la  $45,6$ ) (iii),  $22,5$

ppm (umăr la 25,2) (ii) și 11 ppm (i). Totuși, trebuie să remarcăm că cele două semnale de înaltă frecvență sunt formate din două vârfuri suprapuse. Acest lucru sugerează că atomii de carbon (ii) și (iii) (**Figura 2.10b**) există în două medii chimice diferite. Semnalul la 165,1 ppm poate fi atribuit unui atom de carbon din carbamat.



**Figura 2.10** Compararea spectrelor  $^{13}\text{C}$  și  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS RMN ale sistemelor cu amino

În cazul **probelor 4** (TEOS/APTES/MeTES) și **5** (TEOS/APTES/Me<sub>2</sub>DES), apariția unor noi semnale la -2,3 și 1,7 ppm atribuite grupărilor metil, indică integrarea eficientă a derivaților mono- și di-ahilici hidrolizați în rețeaua de silice pe bază de TEOS. Cu toate acestea, indiferent de raportul utilizat, silanii monofuncționali mai voluminoși (Me<sub>3</sub>ES, **probele 6 și 8**) nu se leagă la suprafața de silice (**Figura 2.10b**).

Într-o probă martor preparată numai din TEOS și BETES (**proba 9**), prezența grupărilor Si-CH<sub>2</sub>- a fost detectată (vezi semnal puternic la 1,7 ppm), în timp ce semnalul de carbonil la 165,1 ppm nu a mai fost observat. De asemenea, se poate concluziona că numai hibridii funcționali cu grupări amino (la toate probele care conțin precursorul APTES) au capacitatea de a capta CO<sub>2</sub> atmosferic, spre deosebire de liganzii fără gruparea amino-terminală, cum ar fi hibridul TEOS/BETES.

## Capitolul III. Prepararea particulelor de silice funcționalizate cu grupări glicidiloxi

### III.1 Sinteza suporturilor de silice cu funcțiuni glicidiloxi

Folosind aceeași metodă de preparare ca cea descrisă anterior (secțiunea II.2) s-a efectuat sinteza particulelor hibride de silice funcționalizate cu grupări glicidiloxi. În prima etapă se formează particulele de SiO<sub>2</sub> pe bază de TEOS (conform metodei Stöber) [23,24], apoi se generează funcțiuni glicidiloxi la suprafața lor. Raportul molar între GPTMS ((3-glicidiloxipropil)trimetoxisilan) și TEOS era 1:20 conform metodei Brambilla și colab. [25].

În a doua etapă, GPTMS a fost adăugat singur sau împreună cu alchilsilani, care conțin una sau mai multe grupări metoxi pentru a bloca unele grupări Si-OH reziduale. În cazul **probei 13**, particulele de silice au fost generate numai din GPTMS cu scopul de a o folosi ca probă de referință, deoarece am presupus că funcțiunile epoxi din suprafață fiind prea dense, împiedică steric interacția eficientă a acizilor humici cu silanii. **Proba 18** este singurul sistem unde GPTMS nu s-a folosit. Aici s-a pus accent pe demonstrarea legării eficiente a alchilsilanului.

Toate sistemele sintetizate în prezența precursorului GPTMS și rapoartele molare folosite sunt menționate în **Tabelul 3.1**.

### III.2 Metode de caracterizare

Suporturile obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural și morfologic:

- compoziția elementală – *analiza elementală (C,H,N)*;
- comportament termic – *analiza termogravimetrică (TGA)*;
- diametrul hidrodinamic mediu și distribuția dimensiunilor – *analiza prin difuzia dinamică a luminii – tehnica DLS (Dynamic Light Scattering)*;
- potențialul zeta – *tehnica LDV (Laser Doppler Velocimetry)*;
- structura – *spectroscopie FTIR și de rezonanță magnetică nucleară pe solid (ssRMN)*.

### III.3 Rezultate și discuții

#### III.3.1 Analiza chimică elementală (C,H,N)

Procentele de carbon ale particulelor de silice cu glicidiloxi sunt prezentate în **Tabelul 3.1**. Analizând rezultatele obținute se observă că acestea variază în funcție de natura co-precursorilor și raporturile molare ale silanilor folosiți în amestecul de reacție.

Cel mai ridicat procent de carbon a fost înregistrat la **proba 13** sintetizată din GPTMS, iar cel mai scăzut procent a fost măsurat în cazul **probei 2** conținând doar TEOS. **Proba 14** (TEOS/GPTMS) prezintă un conținut de carbon relativ ridicat.

**Tabel 3.1 Procente de carbon, azot și hidrogen ale particulelor sintetizate**

| Nr. de probă | Particule hibride de silice   | Raport molar | Carbon (%) | Azot (%) | Hidrogen (%) |
|--------------|-------------------------------|--------------|------------|----------|--------------|
| 13           | GPTMS                         | -            | 37,66      | 4,94     | 6,58         |
| 2            | TEOS                          | -            | 0,94       | 0,55     | 1,36         |
| 14           | TEOS/GPTMS                    | 20/1         | 11,32      | 1,74     | 2,62         |
| 15           | TEOS/GPTMS/MeTMS              | 20/1/1       | 7,66       | 1,63     | 2,08         |
| 16           | TEOS/GPTMS/Me <sub>3</sub> MS | 20/1/1       | 6,02       | 1,04     | 1,88         |
| 17           | TEOS/GPTMS/BETMS              | 20/1/0,5     | 6,69       | 1,11     | 1,96         |
| 18           | TEOS/BETMS                    | 2/1          | 11,07      | 0        | 2,39         |

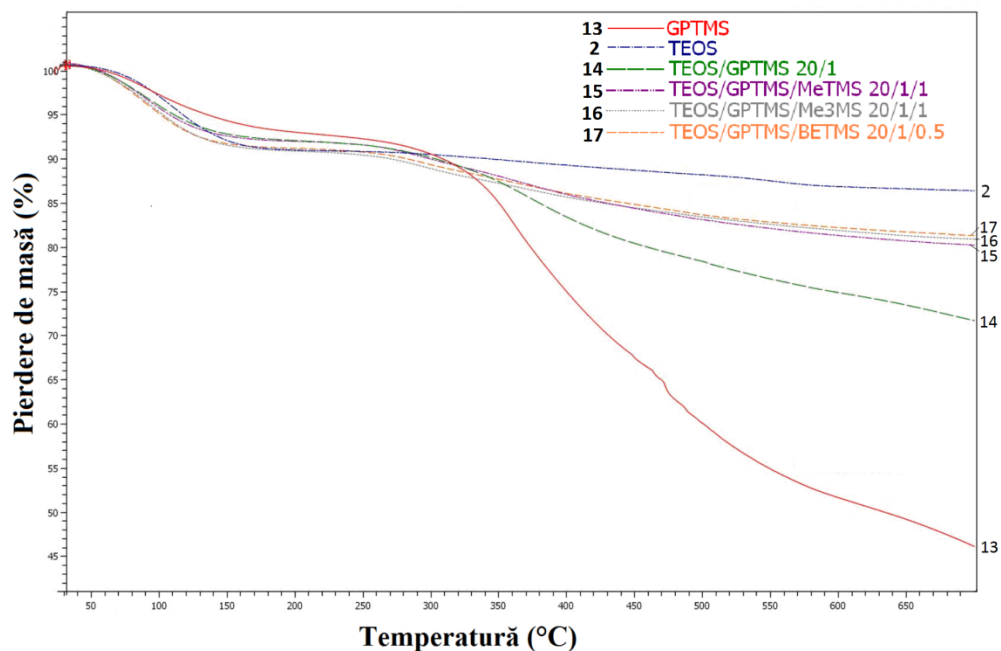
După introducerea alchilsilanilor (**probe 15-17**), procentul de carbon măsurat era ușor mai mic comparativ cu silicea funcționalizată numai cu GPTMS (**proba 14**) scăzând densitatea funcțiunilor glicidiloxipropil ca urmare a apariției unor grupări alchilice. Printre probele conținând atât GPTMS, cât și un derivat alchilic (**probe 15-17**), cea mai mare valoare a fost determinată pentru proba modificată cu METMS (**proba 15**).

### III.3.2 Analiza termogravimetrică (TGA)

Pierderile în greutate și reziduurile anorganice la temperatura respectivă sunt prezentate în **Tabel 3.2**.

Așa cum era de așteptat, există o relație direct proporțională între pierderea de masă și conținutul de carbon, astfel un conținut de carbon mai mare este asociat cu o pierdere în greutate mai ridicată.

Pentru determinarea unor efecte importante, pierderile de masă au fost studiate în trei intervale de temperatură: 25-250 °C, 250-450 °C și 450-700 °C (**Figura 3.3**).



**Figura 3.3** Curbe termogravimetrice ale particulelor de silice funcționalizate cu glicidiloxi

Diferențe semnificative au fost observate în primul interval de temperatură care corespunde eliberării de apă și a altor solvenți. În cel de-al doilea interval de temperatură are loc degradarea catenelor alchil și glicidiloxipropil. În al treilea interval de temperatură se produce dehidroxilarea grupărilor Si-OH, ceea ce duce la formarea funcțiilor Si-O-Si. Probele cu pierdere de masă mai mare arată un reziduu anorganic la 700 °C de valoare mai scăzută.

**Tabel 3.2** Valorile pierderilor în greutate și reziduurile aferente

| Nr. de probă | Particule hibride de silice   | Raport molar | Pierdere de masă (%) |            |            | Reziduu anorganic la 700°C (%) |
|--------------|-------------------------------|--------------|----------------------|------------|------------|--------------------------------|
|              |                               |              | 25-250 °C            | 250-450 °C | 450-700 °C |                                |
| 13           | GPTMS                         | -            | 32,4                 | 10,9       | 5,4        | 51,3                           |
| 2            | TEOS                          | -            | 9,6                  | 2,3        | 2,3        | 85,8                           |
| 14           | TEOS/GPTMS                    | 20/1         | 8,6                  | 14,1       | 6,2        | 71,1                           |
| 15           | TEOS/GPTMS/MeTMS              | 20/1/1       | 8,9                  | 5,4        | 6,2        | 79,5                           |
| 16           | TEOS/GPTMS/Me <sub>3</sub> MS | 20/1/1       | 9,8                  | 4,8        | 6,1        | 79,3                           |
| 17           | TEOS/GPTMS/BETMS              | 20/1/0,5     | 9,7                  | 5,7        | 4,1        | 80,5                           |
| 18           | TEOS/BETMS                    | 2/1          | 17,6                 | 5,0        | 6,6        | 70,8                           |

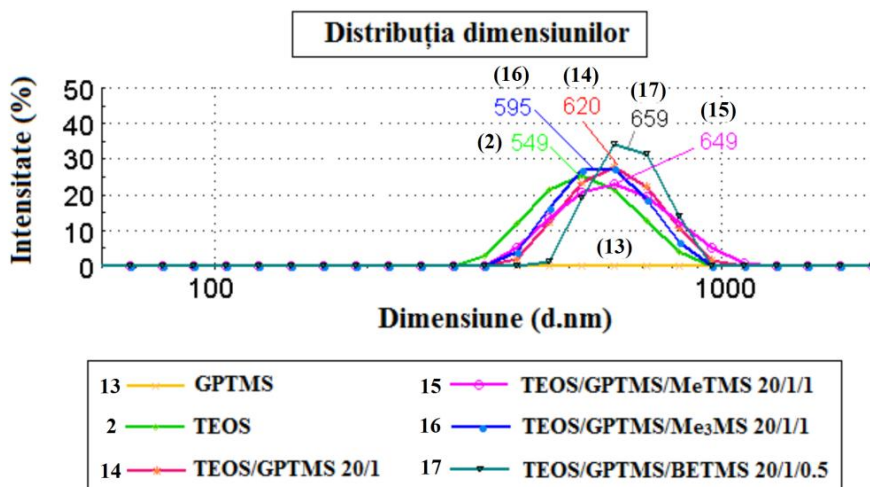


### III.3.3 Analiza prin difuzia dinamică a luminii (DLS)

Valorile diametrului hidrodinamic mediu au fost înregistrate la probele diluate în apă (diluție 1/25) și sunt prezentate în **Tabelul 3.3**.

**Tabel 3.3 Dimensiunile și potențialele zeta ale suporturilor studiate**

| Nr. de probă | Particule hibride de silice   | Raport molar | Diametru mediu (nm) | Potențial Zeta (mV) |
|--------------|-------------------------------|--------------|---------------------|---------------------|
| 13           | GPTMS                         | -            | 0,3                 | -                   |
| 2            | TEOS                          | -            | 549                 | -45                 |
| 14           | TEOS/GPTMS                    | 20/1         | 620                 | 45                  |
| 15           | TEOS/GPTMS/MeTMS              | 20/1/1       | 649                 | 45                  |
| 16           | TEOS/GPTMS/Me <sub>3</sub> MS | 20/1/1       | 595                 | 54                  |
| 17           | TEOS/GPTMS/BETMS              | 20/1/0,5     | 659                 | 34                  |
| 18           | TEOS/BETMS                    | 2/1          | 460                 | -37                 |



**Figura 3.4 Distribuția dimensiunilor particulelor de silice cu glicidiloxi**

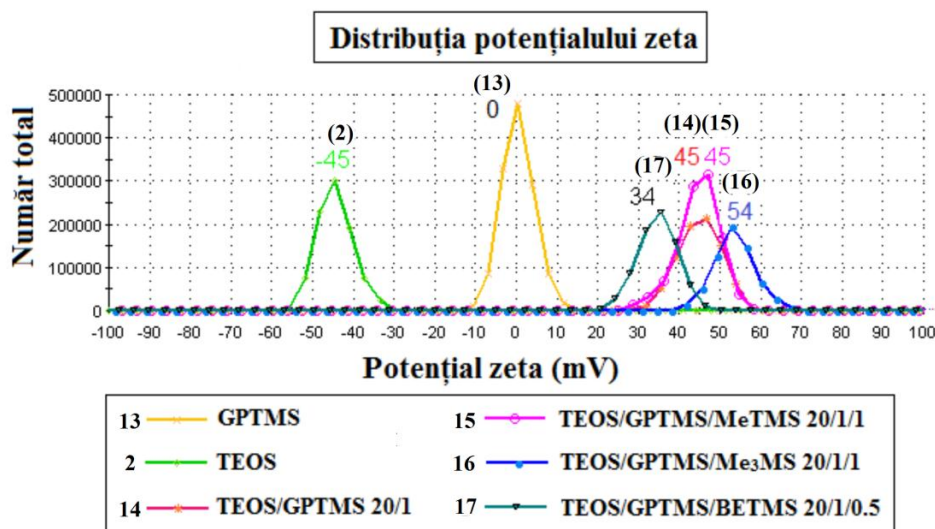
Dimensiunea particulelor de silice numai cu TEOS (**proba 2**) este de 549 nm. Pentru particulele de silice grefate cu GPTMS (**proba 14**), dimensiunea crește la 620 nm, ceea ce dovedește legarea eficientă a acestui co-precursor la suprafață. După adăugarea MeTMS-lui, împreună cu GPTMS (**proba 15**), diametrul mediu mai crește până la 649 nm. Când Me<sub>3</sub>MS a fost folosit cu rol de spațiere, particulele obținute (**proba 16**) au avut un diametru mediu similar cu cel din sistemul conținând TEOS și GPTMS (**proba 15**), indicând faptul că acest co-precursor

nu a fost legat covalent la rețeaua de silice. Acesta a acționat ca un stabilizator pentru particulele de silice, fiind adsorbit numai pe suprafața lor. Cel mai mare diametru mediu a fost măsurat pentru sistemul cu BETMS (**proba 17**) (659 nm). BETMS este un agent de reticulare bine-cunoscut și folosirea acestuia duce la formarea unor rețele de silice foarte compacte. Acest fapt a fost demonstrat și prin îngustarea distribuției dimensiunii particulei (**Figura 3.4**).

### III.3.4 Analiza suporturilor prin tehnica LDV

Valorile potențialului zeta au fost înregistrate la probele diluate în apă (diluție 1/25) și sunt prezentate în **Tabelul 3.3**.

Prin grefarea funcțiilor glicidiloxi pe suprafața particulelor de silice, potențialul zeta se deplasează spre valori pozitive. Când funcțiunile glicidiloxi sunt spațiate cu grupări metil (**proba 15**), având dimensiuni mici, valoare potențialului zeta rămâne aceeași ca și pentru **proba 14**.



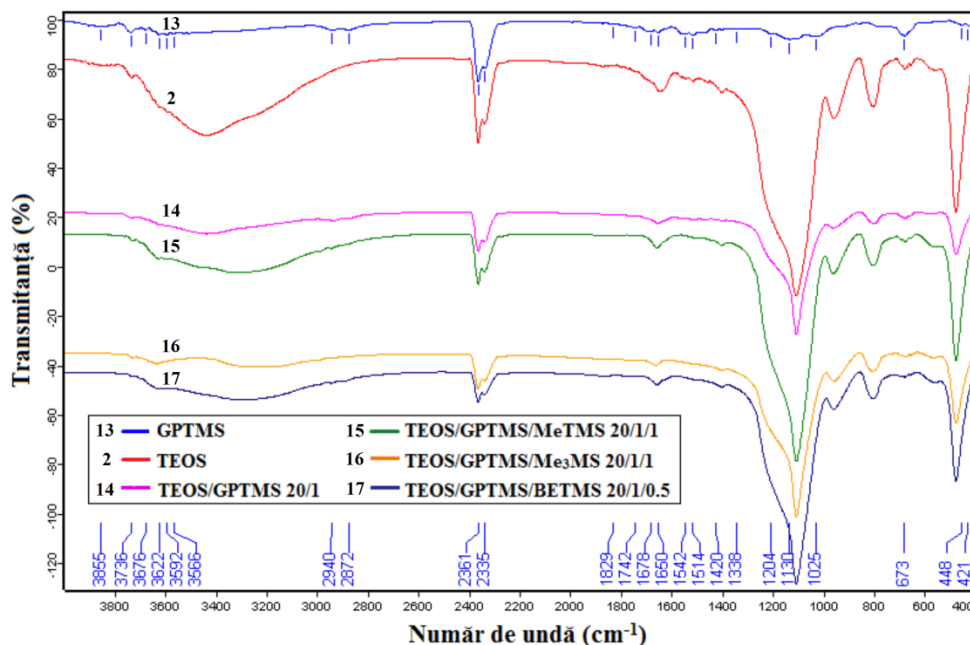
**Figura 3.5** *Potențialul zeta al particulelor de silice cu glicidiloxi*

Creșterea valorii potențialului zeta la 54 mV în cazul probei cu Me<sub>3</sub>MS (**proba 16**) confirmă din nou că acest co-precursor cu rol de spațiere a grupărilor glicidiloxi este preponderent adsorbit la suprafața particulelor de silice și nu este legat covalent.

Prin inserarea co-precursorului BETMS (**proba 17**), care are rol atât de spațiere a funcțiilor de glicidiloxi, cât și de reticulare a rețelei silice, valoarea potențialului zeta descrește, datorită scăderii densității de grupări glicidiloxi în suprafață (**Figura 3.5**).

### III.3.5 Analiza spectroscopică FTIR

În **Figura 3.6** sunt prezentate comparativ spectrele de silice pură (sintetizate din TEOS – **proba 2** sau GPTMS – **proba 13**) și hibridele de silice preparate din TEOS și GPTMS (**probe 14-17**).



**Figura 3.6** Spectrele FTIR ale probelor cu GPTMS

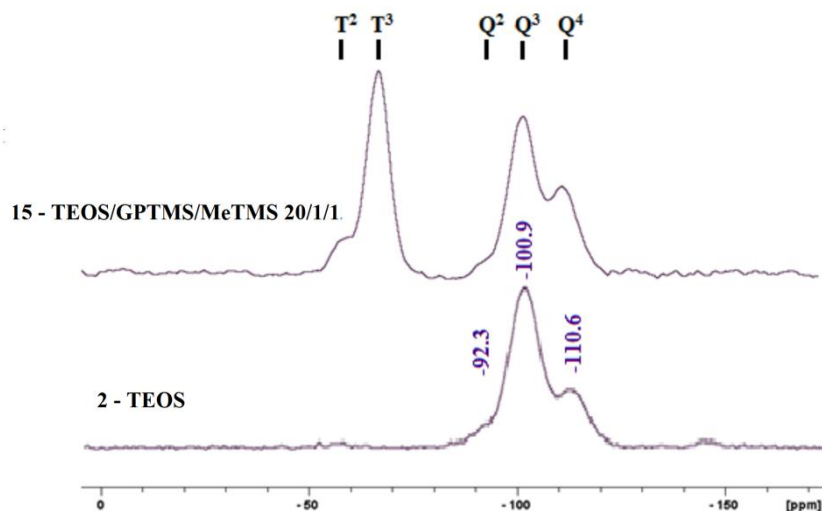
Spectrele FTIR sunt utilizate pentru evidențierea formării matricei organic-anorganice (**Figura 3.6**) și pot de asemenea, să ofere semnalele caracteristice grupării Si-O-Si (vibrație de întindere simetrică și asimetrică). Cea mai intensă bandă de adsorbție a legăturilor Si-O-Si ( $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ ) a fost măsurată pentru proba cu cel mai mare conținut de TEOS (**proba 2**).

Spectrele FTIR ale probelor (**proba 15** și **proba 17**) arată o bandă largă în regiunea  $3500-2500\text{ cm}^{-1}$ , centrată la  $3302\text{ cm}^{-1}$ , generată de vibrațiile de întindere C-H din segmentele de metil sau etil. În cazul probei (**proba 16**), această bandă este deplasată spre valori ale lungimii de undă mai mici ( $3216\text{ cm}^{-1}$ ).

### III.3.6 Rezonanță magnetică nucleară de înaltă rezoluție pe solide (ssRMN)

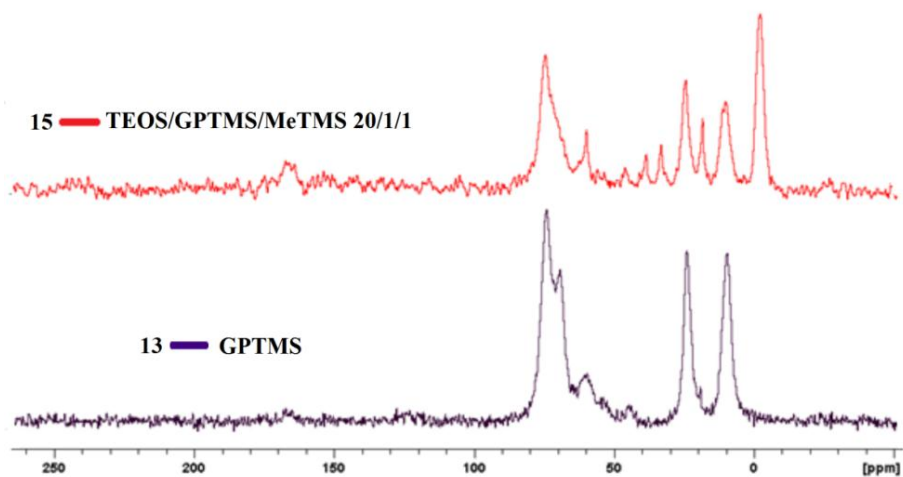
În **Figura 3.7** este prezentată o comparație între spectrele  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS RMN ale silicei negrefate (**proba 2**) și ale hibridului TEOS/GPTMS/MeTMS (**proba 15**). Benzile la  $-55\text{ ppm}$  ( $T^2$ ) și la  $-65\text{ ppm}$  ( $T^3$ ) indică legarea catenelor organice pe suprafața silicei prin formarea unei

legături Si-C. Pe acest spectru apar și speciile de siloxani. Semnalul ~ -92 ppm este atribuit lui  $Q^2$ , cel de ~ -100 ppm lui  $Q^3$ , iar cel de ~ -110 ppm lui  $Q^4$ . Prin cohidroliza precursorilor TEOS și GPTMS s-au format particule de silice funcționalizate cu catenă glicidiloxipropil.



**Figura 3.7** Compararea spectrelor  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS RMN a sistemelor cu glicidiloxi

Prezența benzii la ~ -5 ppm (**Figura 3.8**) este dovada faptului că a avut loc cohidroliza precursorilor MeTMS și GPTMS. Această bandă de absorbție se datorează radicalului metil, care este legat cu atomul de siliciu (Si-Me).



**Figura 3.8** Compararea spectrelor  $^{13}\text{C}$  CP/MAS RMN a sistemelor cu glicidiloxi

## Capitolul IV. Particule hibride de silice funcționalizate cu acizi humici

### IV.1 Metoda de cuplare

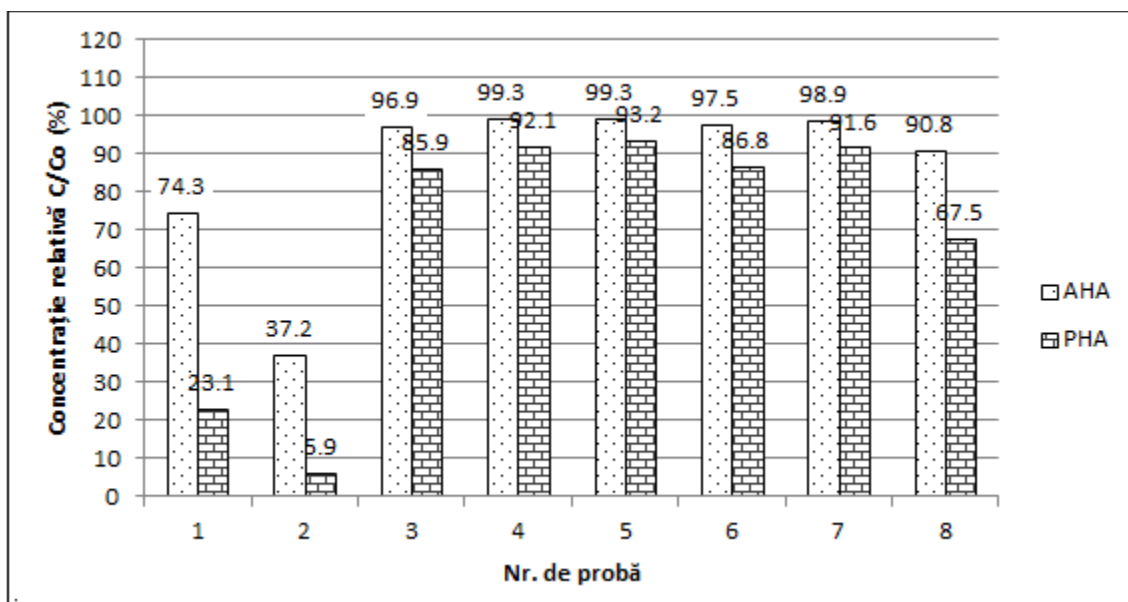
100 ml de soluții de acizi humici (AHA – acizi humici de la Aldrich și PHA – acizi humici obținuți prin extracție din turba de la Comandău) în tampon (pH 7,5) au fost preparate la o concentrație de 1 g/l. Soluțiile rezultate au fost folosite direct pentru testele de imobilizare ale acizilor. Absorbanțele au fost măsurate la 254 nm [26] cu un spectrometru UV-Vis.

Diferența între concentrația inițială a soluției și concentrația măsurată a soluției filtrate dă concentrația HA adsorbită de către suporturile de silice.

### IV.2 Rezultate și discuții

#### IV.2.1 Cuplarea acizilor humici cu particulele hibride de silice cu amino

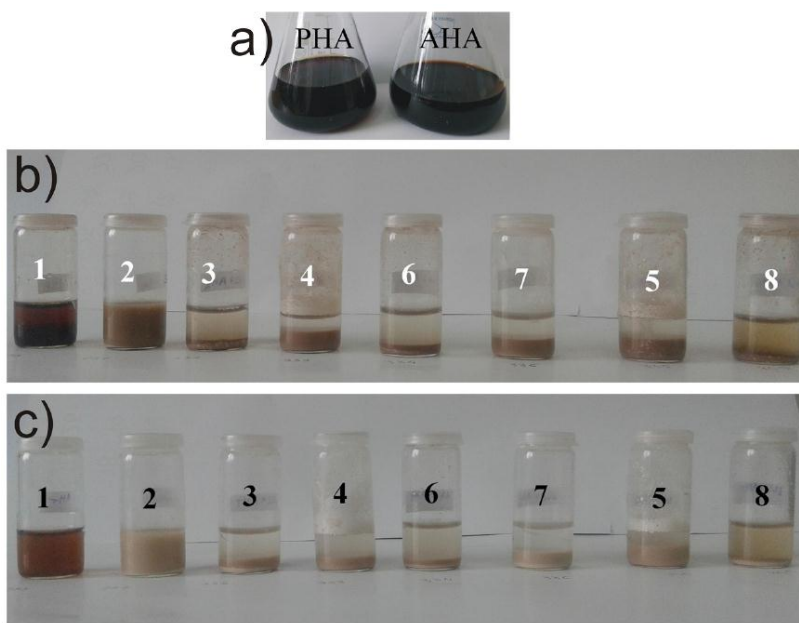
Două tipuri de acizi humici (AHA și PHA) au fost selectate pentru studierea eficienței de funcționalizare a hibridilor de silice sintetizați de tip amino. Concentrațiile relative ale HA imobilizați pe diferite suporturi de silice sunt prezentate în **Figura 4.6**.



**Figura 4.6** Concentrațiile relative ale acizilor humici imobilizați (AHA și respectiv PHA) în funcție de tipul suportului de silice

Evident, cea mai mică concentrație adsorbită de HA a fost determinată pentru **proba 2**, având numai grupări Si-OH în suprafața lor. **Proba 1**, sintetizată numai din APTES, prezintă o

concentrație de aproape două ori mai mare de HA imobilizat chimic comparativ cu **proba 2**, datorită funcțiilor sale amino. În studiile anterioare [18] s-au demonstrat că moleculele mari de acizi humici sunt împiedicați steric să se lege la funcțiunile amino găsite în suporturile aminosilicatic. Mai mult decât atât, prin măsurarea potențialului zeta a fost demonstrat (vezi secțiunea II.3.4.), că o cantitate semnificativă din funcțiunile amino sunt incluse în interiorul schetelului silicei rezultat din auto-condensare a APTES-ilor, în timp ce spre exterior rămân în cea mai mare parte ionii Si-O care sunt mai puțin reactivi cu HA. Prin urmare, nu este surprinzător faptul că **proba 3** (TEOS/APTES 20/1), unde densitatea grupărilor aminopropil la suprafață este mult mai mică decât la **proba 1**, are un potențial zeta pozitiv (cele mai multe dintre funcțiunile amino sunt situate spre exteriorul particulelor de silice), de aceea capacitatea de legare a HA-lui este mult îmbunătățită.



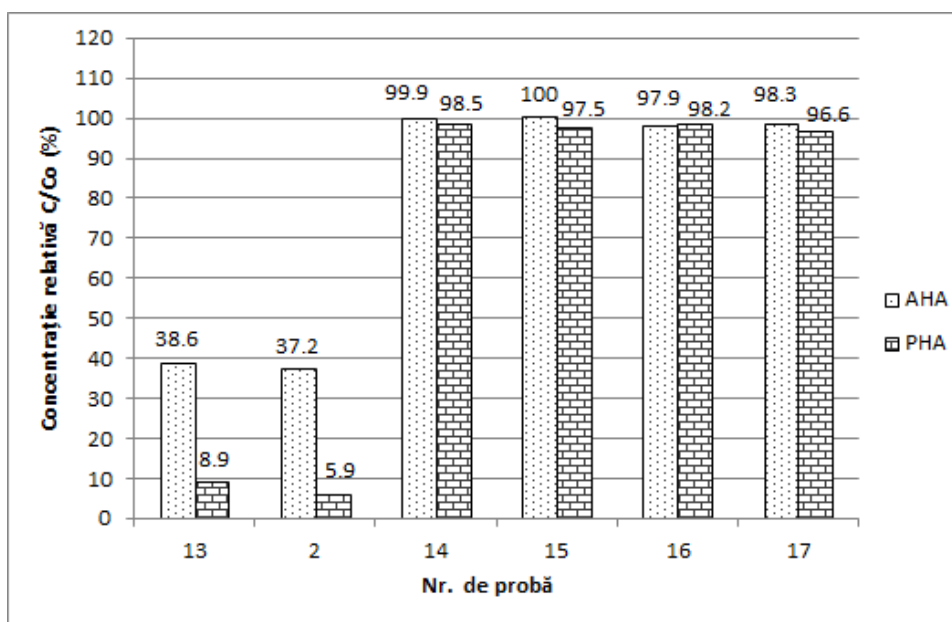
**Figura 4.7** Imagini ale celor două soluții stoc de acizi humici (a) și testele de imobilizare AHA (b) și respectiv PHA (c) pe diferite suporturi de silice cu amino

În pofida așteptărilor noastre, în cazul probelor (**probe 4, 5 și 7**) unde au fost folosite grupările metil, dimetil sau etil pentru spațierea funcțiunilor amino, îmbunătățirea capacității de imobilizare nu este suficient de pronunțată (~ 2% pentru AHA și ~ 6% pentru PHA) pentru a justifica utilitatea spațierii funcțiunilor aminopropil cu grupări alchilice. Așa că, densitatea funcțiunilor aminopropil pare să fie suficient de mică, (raport molar TEOS/APTES = 20/1) deci nu împiedică steric interacțiunea cu moleculele HA, de aceea spațierea în continuare cu grupări

alchilice nu este o necesitate absolută (**Figura 4.7**). În plus, grefarea inefficientă a co-precursorului Me<sub>3</sub>ES în rețeaua de silice este confirmată și de testele de cuplare, care arată o concentrație de HA imobilizată, similară cu **proba 6** sau puțin mai scăzută decât **proba 8** în comparație cu suportul de referință obținut numai din TEOS și APTES (**proba 3**).

#### IV.2.2 Cuplarea acizilor humici cu particulele hibride de silice cu glicidiloxi

Concentrațiile relative adsorbite de către diferite suporturi cu glicidiloxi sunt prezentate în **Figura 4.9**.

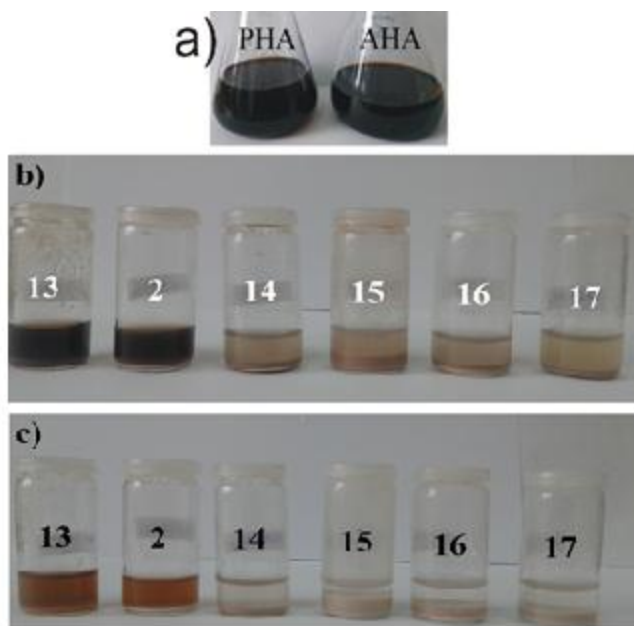


**Figura 4.9** Concentrațiile relative ale acizilor humici imobilizați (AHA și respectiv PHA) în funcție de tipul suportului de silice

Concentrația cea mai mică de HA, în ambele cazuri, a fost măsurată pentru **proba 2**, conținând numai grupări silanol în suprafața sa. Acest rezultat este în concordanță cu datele raportate la **proba 2** în secțiunea anterioară. **Proba 13** a fost sintetizată exclusiv din GPTMS având funcțiuni epoxi pe catenele laterale și prezintă o concentrație ușor mai mare de HA adsorbit comparativ cu **proba 2**.

În studiul nostru anterior [27], s-a demonstrat că spațierea funcțiunilor amino prin grupări alchilice nu a îmbunătățit considerabil eficiența de cuplare a suporturilor de silice, prin faptul că densitatea scăzută a funcțiunilor aminopropil prezente în suprafețele de silice nu a determinat împiedicarea sterică. Prin urmare, nu este necesar să se separe agenții de cuplare prin spațiere.





**Figura 4.10** Imagini ale celor două soluții stoc de acizi humici (a) și teste de imobilizare AHA (b) și respectiv PHA (c) pe diferite suporturi de silice cu glicidiloxi

Rezultate similare au fost obținute și pentru particulele de silice funcționalizate cu glicidiloxipropil. În timpul procesului de preparare, atunci când s-au folosit ambii co-precursori (TEOS și GPTMS), eficiența de cuplare a crescut semnificativ (**probe 14-17**). Iar când alături de TEOS și GPTMS s-a adăugat și un alchilsilan (**probe 15-17**) la amestecul de reacție, testele de capacitate de adsorbție a HA-ului arată rezultate similare ca și pentru **proba 14** (**Figura 4.10**). Din aceste motive, putem concluziona că nu există diferențe semnificative în eficiența de cuplare a HA-lui între probele derivate din TEOS și GPTMS (**proba 14**) și probele cu funcțiuni glicidiloxi spațiate cu grupări alchilice (**probe 15-17**).



## Capitolul V. Prepararea sistemelor hibride de silice bazate pe polieter-poliol

### V.1 Sinteză

#### V.1.1 Funcționalizarea polieter poliolilor

Polieter polioli funcționalizați au fost obținuți într-un mod similar cu cel raportat în literatură [21,28,29]. Scopul funcționalizării acestor alcooli cu (3-izocianatopropil)triethoxisilan (NCOTEOS) este de a conecta grupările trietoxi din NCOTEOS la lanțurile polieterice.

Prepararea acestor materiale funcționalizate a fost efectuată într-un balon prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent și braț de alimentare. Polieterul și DABCO au fost amestecați și amestecul încălzit până la 50 °C. Apoi, s-a adăugat NCOTEOS în picături la sistemul de reacție. Amestecul rezultat se menține sub agitare continuă la 50-55 °C timp de 6 ore în atmosferă de N<sub>2</sub> până la dispariția semnalului NCO de la 2270 cm<sup>-1</sup> în spectrul FTIR.

Legăturile uretanice (1531 cm<sup>-1</sup>, 3355 cm<sup>-1</sup>) se formează prin reacția dintre grupările hidroxil (-OH) din polioli și funcțiunile izocianat (-N=C=O) din NCOTEOS. Polioli rezultati conțin grupări etoxi cu care contribuie la formarea de legături covalente între copolimerii și rețeaua de silice generate prin reacțiile sol-gel ale precursorilor MeTES și VTES.

#### V.1.2 Prepararea hibridilor de silice

Polieter poliol-hibridii de silice au fost preparați prin metoda sol-gel așa cum este descris în referat [21]. Astfel, în toate preparatele, MeTES și VTES au fost pre-hidrolizate timp de 1 oră într-o soluție de apă acidulată, în prezența etanolului, sub agitare continuă, la temperatura camerei. Pe lângă acești precursori, s-a adăugat polieterul ca atare sau funcționalizat cu NCOTEOS (0,024 mol). Deci s-a demonstrat că alcoxidul cu terminații vinil (VTES) are o reactivitate foarte mare și gruparea sa organică poate fi mai ușor integrată într-o rețea anorganică în creștere [28,29]. Raportul molar dintre precursori (MeTES și VTES) a fost de 1:1 (**Tabelul 5.1**). În a doua etapă, TIP și FIN s-au adăugat la soluție, împreună cu cea de a doua porțiune de apă, amestecul fiind agitat timp de încă o oră.

Amestecul final (**Tabelul 5.2**) a fost plasat în flacon de plastic lăsat deschis să se usuce peste noapte, la temperatura camerei (25 °C). După uscare, flaconul de plastic se pune sub o lampă UV ( $\lambda = 365$  nm, timp de iradiere = 15 min), în scopul de a realiza polimerizarea radicală a legăturilor duble din VTES, inițiată de UV. O parte din substanța rezultată se dispersează într-

un mojar și apoi pulberea este iradiată cu o doză de 0,5 kGy/h în scopul de a analiza degradarea oxidativă prin metoda de chemiluminiscență.

**Tabel 5.1 Compozițiile folosite la prepararea materialelor hibride de silice pe bază de polieter polioliol**

| MeTES<br>(mol/l) | VTES<br>(mol/l) | EtOH<br>(mol/l) | H <sub>2</sub> O<br>(mol/l) | TIP<br>(mol/l) | FIN<br>(mol/l) | Polieter (ca atare sau funcționalizat)<br>(mol/l) |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|----------------|----------------|---|
| 1,292            | 1,316           | 5               | 5,55                        | 0,158          | 0,092          | 0,024   |

**Tabel 5.2 Sistemele hibride de silice pe bază de polieter polioliol**

| Nr. de probă | Tip de hibride | Poliol                    |
|--------------|----------------|---------------------------|
| 19           | M+PEO          | nefuncționalizat          |
| 20           |                | funcționalizat cu NCOTEOS |
| 21           | M+PPO          | nefuncționalizat          |
| 22           |                | funcționalizat cu NCOTEOS |

*Notă:* Formulare de bază - care cuprinde precursorii sol-gel (MeTES și VTES), apă, etanol, agent de reticulare (TIP) și fotoinițiator (FIN) – este marcată cu "M" pentru toți hibrizii, în scopul de a simplifica legendele.

## V.2 Metode de caracterizare

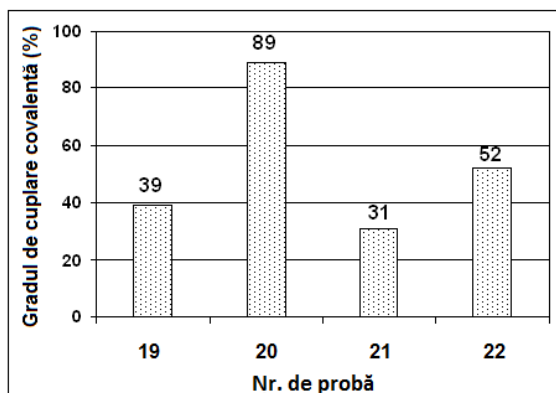
- gradul de cuplare al polioliolilor la rețeaua – *metoda gravimetrică*;
- structura – *măsurători RMN*;
- comportament reologic – *măsurători reologice*;
- degradarea oxidativă – *metoda de chemiluminiscență*.

## V.3 Rezultate și discuții

### V.3.1 Gradul de cuplare covalentă al polioliolilor la rețeaua de silice

Așa cum era de așteptat, pentru probele funcționalizate cu NCOTEOS (**probe 20 și 22**), valorile gradului de cuplare sunt mult mai mari decât pentru probele cu polioli nemodificați (**probe 19 și 21**). Acest lucru se datorează prezenței grupărilor etoxi introduse la capătul lanțurilor de polioliol, care permite o mai bună încorporare a acestora (**Figura 5.2**) în rețeaua de silice. De asemenea, hibrizii care conțin PPO, prezintă valori mult mai mici ale gradului de cuplare covalentă decât cele obținute folosind PEO. Așa cum s-a explicat mai sus, diferența principală dintre cei doi poliolioli constă în tipul de grupări terminale de hidroxil (primare și,

respectiv secundare). Astfel, reactivitatea mai mare a hidroxililor primari prezenți în PEO către funcțiunile izocianat ( $-N=C=O$ ) a permis o conexiune mult mai bună prin legături uretanice de NCOTEOS la molecula polioliol și, în consecință, o cuplare mai eficientă a copolimerilor funcționalizați la rețeaua hibridă (~ 89%).



**Figura 5.2** Gradul de cuplare covalentă al polioliolilor la cadrul de silice pentru probele 19-22

### V.3.2 Spectrele $^{13}\text{C}$ RMN ale hibrizilor de silice bazate pe polioliol

Spectrele arată că polioliolul PEO, care are grupări primare terminale de hidroxil și, în consecință, o reactivitate mai ridicată, este aproape complet funcționalizat cu NCOTEOS (**proba 20**). După funcționalizare cu NCOTEOS, din spectrul RMN al polioliolului PEO apare semnalul la 58,3 ppm caracteristic grupărilor  $-\text{CH}_3$  (din grupare etoxi conectat la Si), (**Figura 5.3**).

La polioliolul PPO conținând atât grupări  $-\text{OH}$  primare și secundare, se observă prezența grupărilor  $-\text{CH}$  din unități terminale. De asemenea, semnalul de la ~ 68,4 ppm este probabil generat de grupările  $\text{CH}_2$  din unitățile terminale. În funcție de grupările primare și secundare, grupările metil au fost atribuite unităților terminale, după cum urmează: 18 ppm pentru  $-\text{OH}$  primar și 18,6 ppm pentru  $-\text{OH}$  secundar (**proba 21**).

Toate semnalele corespunzătoare sunt în concordanță cu structura propusă. Se poate concluziona că grupările  $-\text{OH}$  sunt prezente într-un raport molar de 8%, comparativ cu numărul total de unități de oxid de propilenă cuprinse în polieter, raportul molar  $\text{CH-OH}/\text{CH}_2$  fiind 1.

Prin funcționalizarea PPO cu NCOTEOS (**proba 22**), raportul  $\text{CH-OH}/\text{CH}_2$  arată o scădere la ~ 0,76 și se observă semnalul pentru unitățile  $\text{CH}_2$  din trietoxisilan. Calculând variația concentrației acestor grupări, a fost observat un grad de cuplare de doar ~ 13%. Structura propusă este confirmată de prezența semnalului grupării metil la 18,16 ppm, care corespunde grupărilor  $-\text{CH}_3$  din etoxisilan.

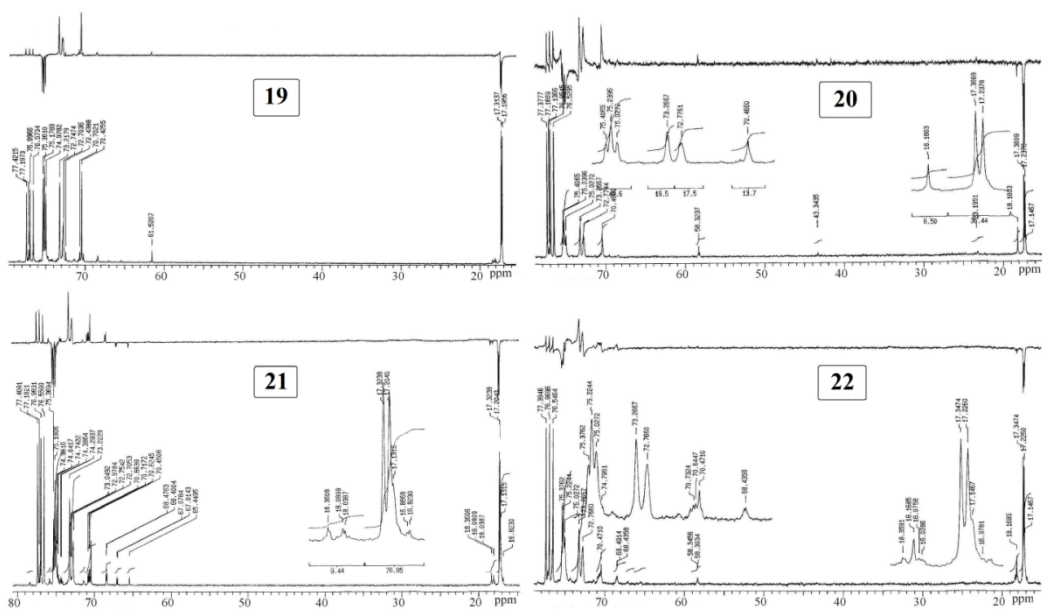


Figura 5.3 Spectrele  $^{13}\text{C}$  RMN ale hibrizilor cu polioli

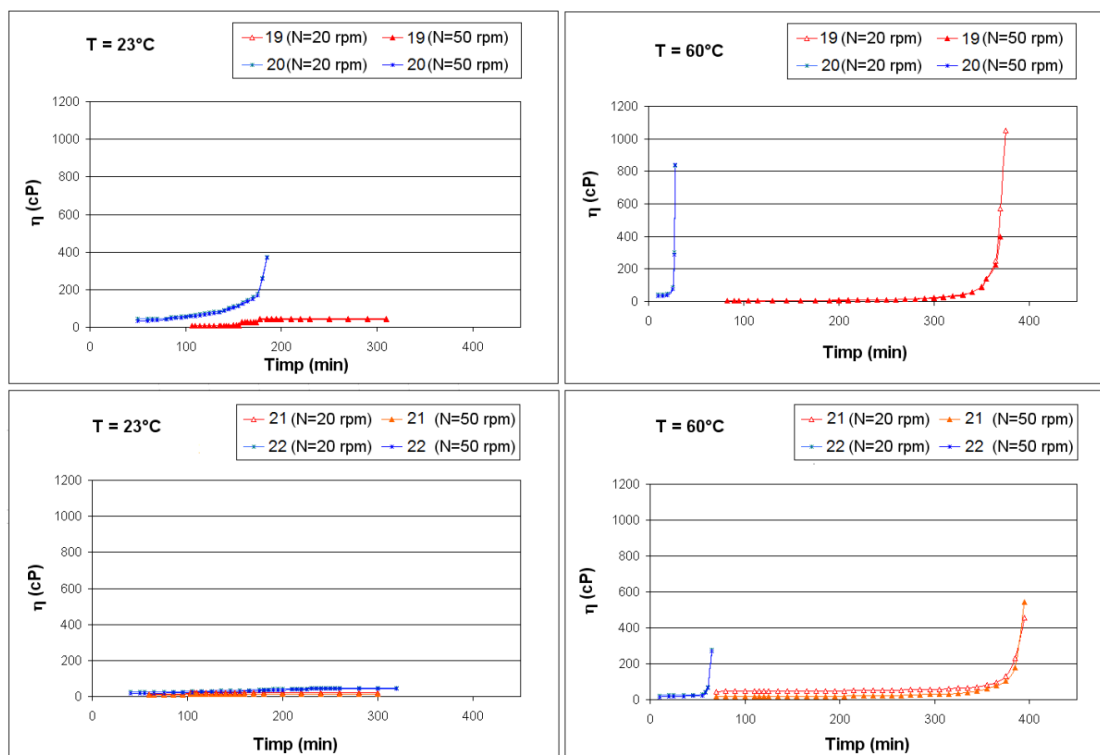
### V.3.3 Măsurători reologice

Evaluarea comportamentului reologic a fost realizată în timpul sintezei sistemelor hibride specificate în **Tabelul 5.2**. Sistemele sol-gel au fost preparate la două temperaturi diferite: 23 °C și 60 °C și au fost supuse la două viteze de forfecare diferite: 20 rpm și 50 rpm (**Figura 5.4**). Observarea timpului alocat la începutul gelificării în timpul reacției sol-gel pentru diferitele sisteme studiate, arată un timp de reacție mult mai mic, pentru probele cu PEO.

Când procedeul sol-gel s-a efectuat la o temperatură mai ridicată ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), evoluția vâscozității s-a schimbat, inițial nu a arătat nici o schimbare (staționar) și apoi a crescut brusc. Mai ales pentru componentul polimeric mai reactiv (PEO funcționalizat cu NCOTEOS, **probă 20**), reacția de reticulare are loc în decurs de câteva minute după adăugarea agentului de reticulare (TIP).

Atunci când reacțiile sol-gel s-au efectuat la temperatura camerei ( $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), creșterea vâscozității a fost în general lentă. Dar, chiar și la această temperatură joasă, timpul de gelificare al sistemului sol-gel derivat din PEO funcționalizat cu NCOTEOS (**proba 20**) este mult mai mic decât cel al sistemului bazat pe PPO funcționalizat cu NCOTEOS (**proba 22**).

Deci se poate concluziona că o temperatură mai mare de reacție (50-60 °C), și în plus funcționalizarea polioliului cu NCOTEOS conduce la o legare strânsă a componentului polimeric la rețeaua hibridă.



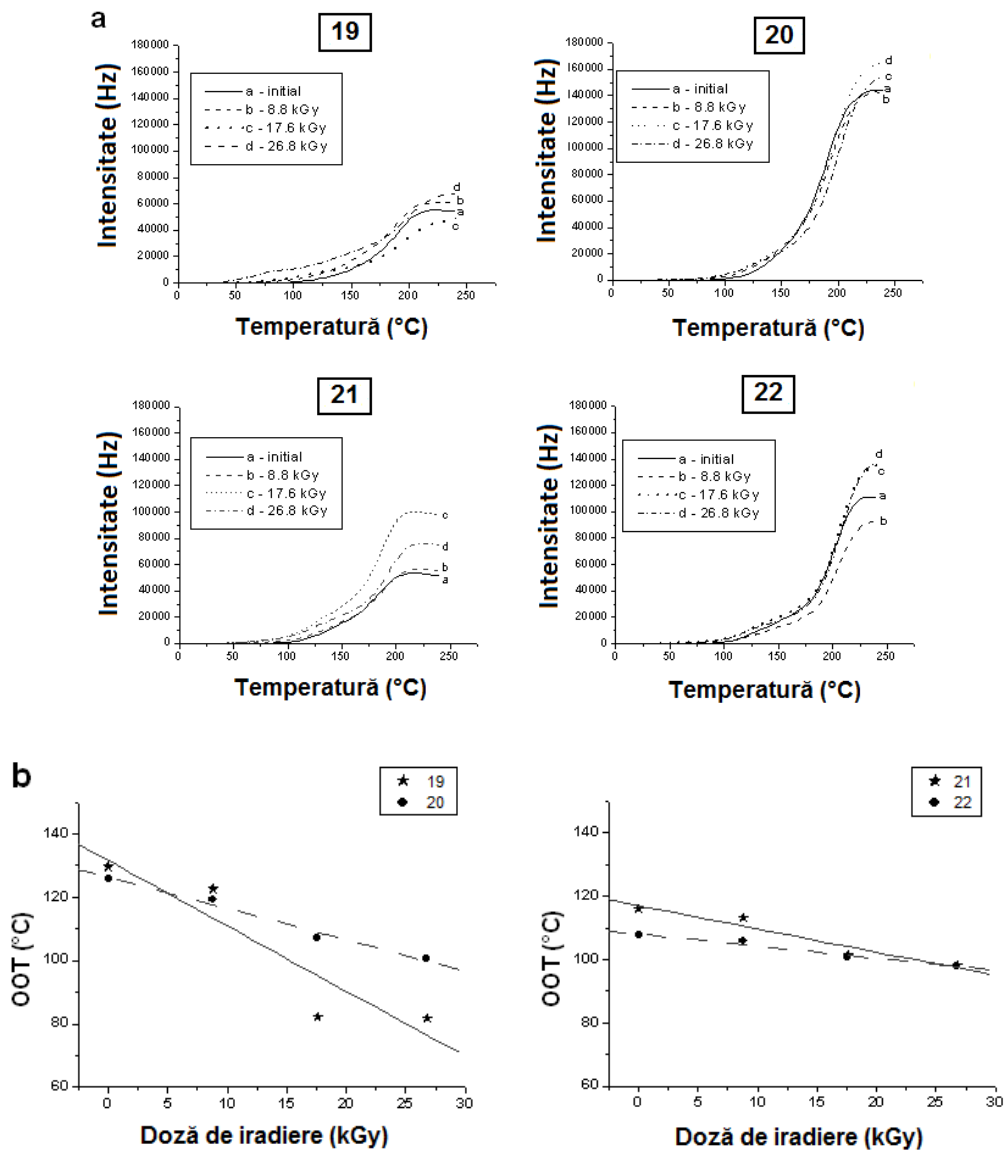
**Figura 5.4** Evoluția în timp a vâscozității sistemelor hibride sintetizate

### V.3.4 Evaluarea gradului de degradare oxidativă

Temperatura de start a oxidării (OOT – onset oxidation temperature) sistemelor hibride pe bază de polieter polioli este analizată prin metoda de chemiluminiscentă (**Figura 5.5a**). Valorile obținute pentru OOT sunt indicatori buni pentru nivelul de stabilitate al compușilor. Aceasta înseamnă că aceste temperaturi reprezintă pragul unde oxidarea începe efectiv, ilustrând rezistența specifică la degradare termică [30].

După analiza **figurilor 5.5b**, se poate observa că OOT scade odată cu creșterea dozei de iradiere. Pentru proba pe bază de PEO nemodificat, OOT a fost observată la  $\sim 130$  °C și scade treptat, atunci când proba a fost iradiată cu doze diferite, ajungând la  $\sim 81$  °C. În cazul probei cu PEO funcționalizat cu NCOTEOS, OOT a fost înregistrată la  $\sim 126$  °C și scade mai lent în comparație cu polioli nemodificat.

Probele cu PPO prezintă grupări mai puțin reactive, comparativ cu probele ce conțin PEO. Astfel, pentru proba cu PEO, OOT începe de la  $\sim 130$  °C, în timp ce pentru proba cu PPO, OOT începe la  $\sim 116$  °C. Este evident că probele cu PEO sunt mai stabile la degradare decât probele cu PPO.



**Figura 5.5** Creșterea intensității chemiluminiscenței în funcție de temperatură (a) și scăderea valorilor OOT în funcție de doza de iradiere (b)

Adăugarea agentului de cuplare (NCOTEOS) pare să provoace o degradare mai slabă a probelor funcționalizate după iradiere. Aceste rezultate confirmă, de asemenea, că reacția de funcționalizare a avut loc cu succes.

## Concluzii generale

Scopul acestei lucrări a constat în prepararea și caracterizarea unor noi materiale hibride pe bază de silice, sintetizate prin procedeul sol-gel în mediu apos, catalizat bazic sau acid. De asemenea, s-a realizat modificarea suprafețelor nanoparticulelor cu grupări funcționale dorite. Aceste funcțiuni reactive (numite și agenți de cuplare) se pot folosi ulterior pentru realizarea cuplării acestor sisteme hibride de silice obținute cu o multitudine de substanțe organice.

S-au preparat particule de silice grefate cu grupări capabile să interacționeze cu acizi humici. În acest sens au fost parcurse două direcții de cercetare:

- sinteza unor particule de silice funcționalizate cu grupări reactive de tip amino;
- sinteza unor particule de silice funcționalizate cu grupări reactive de tip glicidiloxi.

S-au obținut diferite tipuri de suporturi prin co-condensarea tetraortosilicatulului (TEOS) cu (3-aminopropil)triethoxisilan (APTES) în lipsa sau în prezența alchilsilanilor în medii bazice. S-a efectuat și evaluarea efectului tipului co-precursorilor și a raportului componentelor sistemului sol-gel asupra structurii rețelei hibride de silice și asupra dimensiunii și morfologiei particulelor rezultate.

Procesul complet de grefare a suprafețelor de silice preformate cu grupările aminopropil, metil, dimetil și etilen a fost confirmat prin diferite metode de caracterizare.

În continuare, s-a studiat și sinteza unor particule de silice funcționalizate cu (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilan (GPTMS), singur sau împreună cu alchilsilani, conținând una sau mai multe grupări metoxi. S-au caracterizat fizico-chimic sistemele hibride obținute, urmate de corelarea structurii și proprietăților în funcție de structura chimică, respectiv de ponderea în sistemul de reacție a co-precursorilor utilizați.

Funcțiunile de tip glicidiloxi și grupările metil au fost grefate cu succes pe suprafața particulelor de silice preformate.

În ambele cazuri, rezultatele arată că funcționalizarea particulelor hibride de silice cu alcoxisilanii monofuncționali având trei grupări metil nehidrolizabile nu a avut loc.

În a doua parte a lucrării, s-a studiat eficiența de cuplare a acizilor humici la diferitele tipuri de particule de silice-suport sintetizate în etapa precedentă. Aceste conțin grupări reactive (amino, respectiv glicidiloxi), care favorizează imobilizarea acizilor humici.

Cercetările noastre au demonstrat eficiența cuplării macromoleculilor de acizi humici (indiferent de origine) cu particulele de silice-suport. Rezultatele au arătat că suporturile funcționalizate cu amino, respectiv glicidiloxi au fost la fel de eficiente ca și sistemele de silice cu agenți de cuplare spațiați cu grupări nehidrolizabile, indicând că spațierea funcțiilor de cuplare prin derivați alchilici nu modifică semnificativ capacitatea de cuplare HA a suporturilor.

Totuși, particulele hibride sintetizate în studiul nostru se pot folosi cu succes pentru imobilizarea acizilor humici de origini diferite.

A treia parte a studiului, prezintă prepararea materialelor hibride de silice grefate cu diferiți polietileni polioli, folosiți ca atare, sau funcționalizați inițial cu (3-izocianatopropil)trietoxisilan (NCOTEOS). Au fost folosite două tipuri de polioli comerciali, care diferă prin poziția grupărilor terminale de hidroxil. PEO posedă grupări primare terminale de hidroxil și PPO are grupări secundare terminale de hidroxil. Încorporarea polietileno-poliolilor funcționalizați la rețeaua de silice a fost mai eficientă decât în cazul poliolilor nemodificați. În schimb grefarea PEO ca atare sau funcționalizat a fost mult mai eficientă decât cuplarea poliolului PPO (nemodificat sau modificat). Prin compararea sistemelor hibride de silice funcționalizate cu polietilen-poliol, se poate constata că, compușii cu PEO sunt mai stabili la degradare oxidativă decât materialele cu PPO. În plus, funcționalizarea inițială a poliolilor cu NCOTEOS crește stabilitatea și îmbunătățește calitatea materialului hibrid final.

În concluzie, putem afirma că această teză de doctorat a adus contribuții originale importante în tehnologia sol-gel. Sinteza controlată și variația sistematică a compoziției și structurii chimice a precursorilor implicați în procesul sol-gel au permis dezvoltarea unor materiale noi, avansate, cu proprietăți controlate. Procedul de obținere a acestor materiale prezintă efecte pozitive asupra mediului și costurilor sintezei, datorită eliminării utilizării unor solvenți poluanți prin înlocuirea cu sisteme apoase.



## Bibliografie selectivă

1. Akimov, Y.K., Fields of Application of Aerogels (Review). *Instrum. Exper. Techniques*, 46, 287-299, **2003**.
2. Szabo, G., Angelova, A., Guzzi, J., Bulman, R.A., An Examination of the Uptake of radioiodine by Chemically Bound Humic Acid and by some Solid Phase of Soil, *The Science of the Total Environment*, 130/131, 375-382, **1993**.
3. Garnier-Sillam, É., Hariyanto, S., Bourezgui, Y., Humic substances in peats (Sumatra, Indonesia), *Analysis*, 27, 5, 405-408, **1999**.
4. Prado, A.G.S, Miranda, B.S., Zara, L.F., Adsorption and thermochemical data of divalent cations onto silica gel surface modified with humic acid at solid/liquid interface, *Journal of Hazardous Materials B120*, 243–247, **2005**.
5. Armon, R., Zolkov, C.H., Laor, Y. Entrapment of Humic Acid in a Sol-Gel Matrix – A New Tool for Sorption Studies, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19, 95–100, **2000**.
6. Helles, R., Wastewater COD Removal using Sol-Gel Immobilized Humic Acid, *J. of Toxicology and Environmental Health Sciences*, 2, 7-10, **2010**.
7. Rosa, G., Gardea-Torresdey, J.L., Peralta-Videa, J.R., Herrera, I., Conteras, C., Use of Silica-Immobilized Humic for Heavy Metal Removal from Aqueous Solution under Flow Conditions, *Bioresource Technology*, 90, 11-17, **2003**.
8. Klavins, M., Eglite, L., Immobilisation of Humic Substances, *Colloid and Surfaces A*, 203, 47-54, **2002**.
9. Rosa, A.H., Vicente, A.A., Rocha, J.C., Trevisan H.C., A new application of humic substances: activation of supports for invertase immobilization, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 368, 730–733, **2000**.
10. Brinker, C.J., Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 31-50, **1988**.
11. Prado, A.G.S., Miranda, B.S., Dias, J.A., Attachment of Two Distinct Humic Acids onto a Silica Gel Surface, *Colloid and Surfaces A*, 242, 137-143, **2004**.
12. Surivet, F., Lam, T.M., Pascault, J.P., Control synthesis of isocyanate and alkoxy-silane terminated macromers, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 29, 13, 1977-1986, **1991**.

13. Sarkar, B., Alexandridis, P., Self-assembled block copolymer-nanoparticle hybrids: Interplay between enthalpy and entropy, *Langmuir*, 28, 45, 15975–15986, **2012**.
14. Rekondo, A., Fernández-Berridi, M.J., Irusta, L., Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems. Study of the curing process through hydrogen bonding interactions, *European Polymer Journal*, 42, 2069–2080, **2006**.
15. Fazakas, J., Fazakas, E., Muntean, M., Ceramic Support as Catalyst in Heterogeneous Catalytic Systems, *Materiale de construcții București*, 28, 2, 88-90, **2000**.
16. Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Press*, **1990**.
17. Fazakas, J., Lianți in sistemul SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Teza de doctorat*, Universitatea Tehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială, **1998**.
18. Koopal, L.K., Yang, Y., Minnaard, A.J., Theunissen, P.L.M., Van Riemsdijk, W.H., Chemical Immobilization of Humic Acid on Silica, *Colloids and Surface A*, 141, 385-395, **1998**.
19. Zheng, H., Gao, C., Peng, B., Shu, M., Che S., pH-responsive drug delivery system based on coordination bonding in a mesostructured surfactant/silica hybrid, *J. Phys. Chem. C*, 115, 15, 7230-7237, **2011**.
20. Fadeev, A.Y., McCarthy, T.J., Self-Assembly is not only Reaction Possible between Alkyltrichlorosilanes and Surfaces: Mononuclear and Oligomeric Covalently Attached Layers of Dichloro- and Trichlorosilanes on Silicon, *Langmuir*, 16, 7268-7274, **2000**.
21. Nistor, C.L., Donescu, D., Petcu, C., Stefan, V., Ghiurea, M., Film forming nanohybrids obtained with polyethers, *Int. J. Polym. Mater.*, 56, 8, 825-839, **2007**.
22. Fatunbi, H.O., Bruch, M.D., Characterization of the Structural Morphology of Chemically Modified Silica Prepared by Surface Polymerization of a Mixture of Long and Short Alkyl Chains Using <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy, *Langmuir*, 29, 4974-4987, **2013**.
23. Hench, L.L., West, J.K., The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews*, 90, 33, **1990**.
24. Brambilla, R., Pires, G.P., dos Santos, J.H.Z., Lacherda-Miranda, M.S., Chornik, B., Octadecylsilane-Modified Silicas Prepared by Grafting and Sol-Gel Methods, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 156-158, 413-420, **2007**.

25. Brambilla, R., Pires, G.P., dos Santos, J.H.Z., Lacherda-Miranda, M.S., Octadecylsilane Hybrid Silicas Prepared by the Sol-Gel Method: Morphological and Textural Aspects, *J. Coll. Int. Sci.*, 312, 326-332, **2007**.
26. Stevenson, F.J., Humus chemistry: genesis, composition, reaction, *John Wiley and Sons Inc.*, **1994**.
27. Sándor, M., Nistor, C.L., Szalontai, G., Stoica, R., Nicolae, C.A., Alexandrescu, E., Fazakas, J., Oancea, F., Donescu, D., Aminopropyl-Silica Hybrid Particles as Supports for Humic Acids Immobilization, *Materials*, 9, 34, **2016**.
28. Nistor, C.L., Donescu, D., Perichaud, A., Ballout, W., Ghiurea, M., Microencapsulation of an acrylate monomer in silica particles by sol-gel process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 57, 2, 164-171, **2011**.
29. Sándor, M., Nistor, C.I., Petcu, C., Purcar, V., Vuluga, M., Nițu, S., Trică, B., Donescu, D., Oxidative Degradation of Polyether Polyol - Silica Hybrids Prepared by Sol-Gel Process, *Revista de Chimie*, 67, 10, **2016**.
30. Purcar, V., Donescu, D., Ghiurea, M., Serban, S., Petcu, C., Pagnier, T., Podina, C., The effect of different cross-linking agents on the properties of hybrid films, *Optoelectron. Adv. Mat.*, 3, 3, 204-208, **2009**.

## Lista de publicații și comunicări la conferințe

### *Articole publicate în reviste cotate ISI*

**Mónika Sándor**, Cristina Lavinia Nistor, Gábor Szalontai, Rusandica Stoica, Cristian Andi Nicolae, Elvira Alexandrescu, József Fazakas, Florin Oancea, Dan Donescu, *Aminopropyl-Silica Hybrid Particles as Supports for Humic Acids Immobilization*, Materials, **2016**, 9, 34, (factor de impact: 2,651);

**Mónika Sándor**, Cristina Lavinia Nistor, Cristian Petcu, Violeta Purcar, Mircea Vuluga, Sabina Nițu, Bogdan Trică, Dan Donescu, *Oxidative Degradation of Polyether Polyol - Silica Hybrids Prepared by Sol-Gel Process*, Revista de Chimie, **2016**, 67, 10, (factor de impact: 0,81);

### *Comunicări orale*

**Sándor Mónika**, Cristina Lavinia Nistor, Violeta Purcar, Szalontai Gábor, Rusandica Stoica, Szőke Anna-Mária, Dan Donescu, Fazakas József, *Synthesis of epoxysilane functionalized silica supports for humic acids immobilization*, Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă, PRIOCHEM, Ediția a X-a, București, 30-31 octombrie **2014**;

**Sándor Mónika**, Fazakas József, Bartalis Ildikó, Szőke Anna-Mária, *Chemical characterization of peat from Comandău and its alkaline extracts*, International Conference NATURA – ECON 4, Environmental Dynamics under the Impact of Economic Trends – Realities and Perspectives, Saint George, 7<sup>th</sup> March **2014**;

### *Poster*

**Sándor Mónika**, Cristina Lavinia Nistor, Violeta Purcar, József Fazakas, Cristian Petcu, Cătălin-Ilie Spătaru, Marius Ghiurea, Raluca Ianchiș, Raluca Șomoghi, Dan Donescu *Preparation of aminopropyl hybrid silicas by the sol-gel method for immobilizing humic acids*, The XXXIII-rd Romanian Chemistry Conference, Călimănești-Căciulata, 01-03 October **2014**;