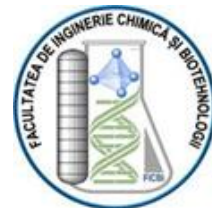




UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE

POLITEHNICA BUCUREȘTI

ȘCOALA DOCTORALĂ a FACULTĂȚII de INGINERIE CHIMICĂ și  
BIOTEHNOLOGII



**VALORIFICAREA CHITOSANULUI DIN SURSE MARINE PENTRU  
OBTINEREA UNOR NOI AGENȚI DE TRATARE A APELOR**

**-Rezumat-**

Președinte	Prof. Dr. Ing. Cristian Pîrvu	de la	UNST POLITEHNICA București
Conducător științific	Prof. Dr. Ing. Horia Iovu	de la	UNST POLITEHNICA București
Referent	Prof. Dr. Ing. Sorina Gârea	de la	UNST POLITEHNICA București
Referent	CS I Dr. Ing. Andrei Sârbu	de la	INCDCP-ICECHIM-București
Referent	CS I Dr. Ing. Tanța-Verona Iordache	de la	INCDCP-ICECHIM-București

**Conducător științific:**

Prof. Dr. Ing. Horia IOVU

**Doctorand:**

Chim. Marinela Victoria DUMITRU

**București,**

**2024**

## **CUPRINS TEZA ÎN EXTENSO**

LISTĂ DE ABREVIERI .....	3
1. INTRODUCERE .....	4
CONTRIBUȚII ORIGINALE .....	5
4. PSEUDO-CRIOGELURI IMPRENTATE MOLECULAR PE BAZĂ DE POLIMERI NATURALI PENTRU RETENȚIA SELECTIVĂ DE PENICILINĂ G .....	7
5. CRIOSTRUCTURI HIBRIDE CU PROPRIETĂȚI SUPERABSORBANTE CA MATERIALE PROMIȚĂTOARE PENTRU RETENȚIA DE PENICILINĂ G .....	13
6. RETENȚIA DE CIPROFLOXACIN ȘI CARBAMAZEPINĂ DIN SOLUȚII APOASE FOLOSIND CRIOSTRUCTURI COMPOZITE PE BAZĂ DE SILICAȚI ȘI CHITOSAN ..	22
CONCLUZII GENERALE.....	29
REFERINȚE.....	30

## **LISTĂ DE ABREVIERI**

APTES- 3-aminopropiltriethoxisilan

BC – Bioceluloză

CC – Chitosan Comercial

CBZ – Carbamazepină

CCH – Chitosan preparat în laborator din chitina comercială

CH<sub>3</sub>-COOH – acid acetic

CIP – Ciprofloxacina

CSH – Chitosan din deșeuri de carcase de creveți îmbogățit cu carbonat de calciu

FQ – fluorochinolone

K-uscă – Caolin

K-MAPTS – Caolin modificat cu silanul 3-trimethoxisilpropilmetacrilat

MB – Albastru de metil

MIP – Pseudo-criogeluri impregnate molecular

MMT – Montmorilonit

M-CSbMs – Materiale magnetice pe bază de chitosan

NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> – Bicarbonat de amoniu

NIP – Pseudo-criogeluri neimpregnate molecular

OS – Organosilicat preparat prin metoda sol-gel

PG – Penicilină G

TC – Tetraciclină

TEOS – Tetraetilortosilicat

## **1. INTRODUCERE**

Polimerii naturali au atras o atenție deosebită la nivel mondial datorită proprietăților extraordinare pe care acestea le posedă. Una dintre proprietățile cele mai importante ale acestor polimeri este biodegradabilitatea.

Prepararea unor materiale pe bază de polimeri naturali și silicați precum criostucturile compozite a devenit o tendință deoarece aceste materiale pot fi utilizate pentru o varietate de aplicații. În această teză de doctorat scopul principal a fost prepararea unor noi materiale criostucturate pentru retenția de medicamente din apele reziduale deoarece după cum se știe poluarea apelor a devenit o problemă destul de mare în ultimii ani. Fie că este vorba despre coloranți, metale grele sau medicamente, toți acești agenți de poluare sunt o problemă foarte mare.

În acest scop, această teză de doctorat s-a concentrat pe prepararea unor noi materiale pe bază de polimeri naturali și silicați cu scopul de reține ciprofloxacina, carbamazepina și penicilina G.

Din punct de vedere istoric, poluarea apelor este cauzată de oameni datorită industrializării.

În prezent, există numeroase metode utilizate pentru tratarea apelor poluate, cum ar fi: metoda electrochimică, separarea cu membrane polimerice și prin adsorbție. Metodele electrochimice necesită mai puține substanțe chimice și nu provoacă o poluare secundară, dar sunt costisitoare și dificile din punct de vedere tehnic. În comparație cu metodele menționate mai sus, procesul de adsorbție a fost foarte utilizat datorită eficienței ridicate de îndepărtare a poluanților și a funcționării flexibile.

În referatul ce urmează se prezintă rezultatele obținute în urma celor trei studii efectuate.

Menționăm că numerotarea capitolelor, a figurilor și a tabelor corespunde lucrării în extenso.

**Cuvinte cheie:** criostucturi compozite, chitosan, ciprofloxacina, carbamazepina, penicilina G, purificarea apelor

## CONTRIBUȚII ORIGINALE

### Scopul și obiectivele principale ale tezei

În contextul actual, teza intitulată **Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor agenți de tratare a apelor** a avut ca **scop principal** sinteza și caracterizarea unor noi materiale pe bază de polimeri naturali și silicați pentru retenția de medicamente în scopul purificării apelor, urmărind **trei obiective principale** de cercetare:

*O1. Obținerea și caracterizarea unor pseudo-criogeluri impregnate molecular pe bază de polimeri naturali pentru retenția selectivă de penicilină G din soluții apoase.*

*O2. Sinteza și evaluarea unor criestructuri hibride cu proprietăți superabsorbante ca materiale promițătoare pentru retenția de penicilină G din soluții apoase.*

*O3. Îmbunătățirea metodei de sinteză și evaluarea unor criestructuri compozite pe bază de silicați și chitosan pentru retenția de ciprofloxacina și carbamazepină din soluții apoase.*

Astfel, **primul obiectiv principal** al acestei teze, s-a axat pe obținerea unor pseudo-criogeluri impregnate molecular pe bază de polimeri naturali pentru retenția selectivă de PG. În acest scop, utilizând tehnica de impregnare moleculară s-au obținut criestructuri impregnate molecular cu PG. Matricea polimerică pe bază de chitosan și bioceluloză a fost utilizată pentru realizarea studiului datorită toxicității scăzute și a disponibilității lor în natură.

În acest studiu au fost utilizate două tipuri de chitosan, și anume chitosan comercial și chitosan obținut în laborator din chitină comercială. Polimeri naturali au fost dizolvați în soluție slab acidă, peste care s-a adăugat bioceluloza, cantitatea specifică de PG (doar în probele MIP) și agentul porogen (bicarbonatul de amoniu). Probele au fost congelate, tăiate și liofilizate. Pentru obținerea unor cavități cu recunoaștere specifică a PG în materialul final, molecula șablon a fost extrasă prin spălări repetate cu apă. Folosind tehnicile de caracterizare (FTIR, TGA, UV-Vis, teste de relegare) pseudo-criogelurile au confirmat, compoziția chimică specifică, stabilitatea termică și capacități mari de retenție a PG din soluțiile apoase.

Originalitatea subliniată în acest obiectiv se referă la metoda de sinteză, ce a implicat prepararea prin tehnica de impregnare moleculară a unor noi criestructuri spongioase pe bază de polimeri naturali cu aplicații în retenția specifică de PG din soluții apoase.

**Al doilea obiectiv principal** al tezei a implicat prepararea unor criestructuri supermacroporoase și evaluarea lor în vederea retenției de PG. Comparând cu studiul precedent, în acest caz criestructurile (NIP) au fost compoundate cu un silicat natural modificat pentru îmbunătățirea stabilității acestora în apă. Pentru acest obiectiv a fost utilizat același

**Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor**

amestec de polimeri. Silicatul utilizat a fost caolinul, care a fost funcționalizat cu un agent de silanizare (MAPTS) pentru asigurarea compatibilității cu matricea biopolimerică.

În acest studiu, pe lângă cele două tipuri de chitosan folosite anterior, și anume chitosan comercial și chitosan obținut în laborator din chitină comercială, a mai fost testat și un tip de chitosan obținut tot în laborator din deșeuri de carcase de creveți îmbogățit cu carbonat de calciu. Prepararea criostructurilor a implicat dizolvarea chitosanului în soluție acidă, bioceluloza fiind adăugată doar în anumite probe, urmată de argilă modificată (K-MAPTS), în diferite rapoarte. După omogenizarea soluțiilor, s-a adăugat agentul porogen. În cele din urmă probele au fost înghețate, tăiate și liofilizate. Tehnicile de caracterizare au permis determinarea compoziției chimice a materialelor (FTIR), proprietăților termice (TGA), morfologiei (SEM), porozității (BET) și nu în ultimul rând a mecanismului de adsorbție pentru PG din soluții apoase (UV-Vis și modelului cinetic de pseudo-ordin II)

Originalitatea celui de **al doilea obiectiv** a constat în obținerea de noi materiale pe bază de polimeri naturali (în mod particular pe bază de chitosan obținut în laborator din carcase de creveti) și silicați naturali modificați, cu proprietăți fizice îmbunătățite pentru retenția PG.

**Al treilea obiectiv principal** al tezei a implicat prepararea unor criostructuri pentru retenția carbamazepinei și ciprofloxacinei. Pentru obținerea acestor criostructuri s-a utilizat chitosanul, caolinul funcționalizat similar ca în obiectivul al doilea și un silicat sintetic obținut prin tehnica sol-gel din tetraetilortosilicat (TEOS) și 3-aminopropiltriethoxisilan (APTES). În acestui obiectiv, s-a realizat o îmbunătățire a proprietăților mecanice ale criostructurilor prin înlocuirea caolinul funcționalizat cu particule de silicat sintetic. În acest capitol criostructurile au fost preparate în mod asemănător cu cele din obiectivul precedent, cu deosebirea că nu a mai fost utilizată bioceluloza, au fost utilizate doar două tipuri de chitosan (chitosan comercial și chitosanul obținut din deșeuri de carcase de creveți îmbogățite cu carbonat de calciu) și s-a testat un alt silicat sintetic ca agent de ranforsare (OS).

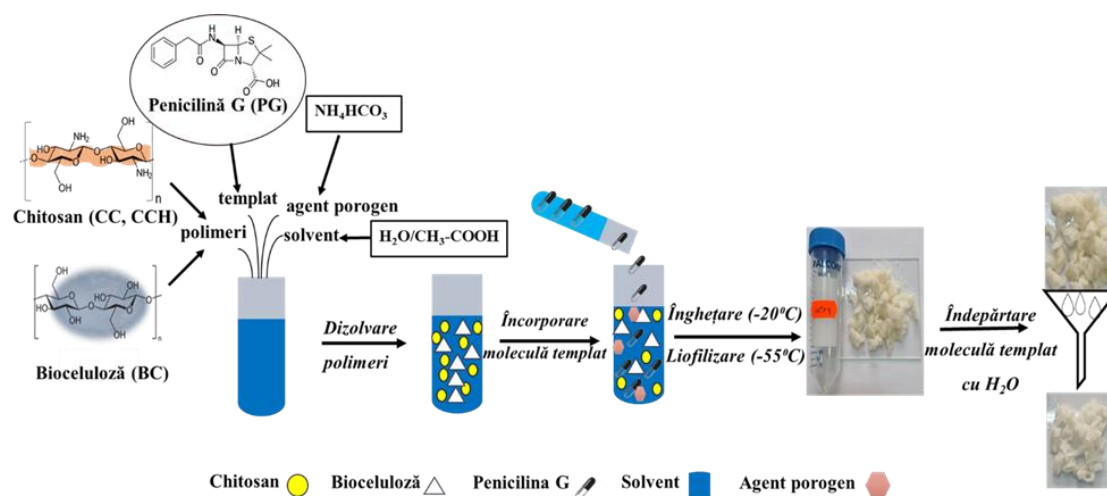
Prin tehnicile de caracterizare a fost determinată compoziția chimică și morfologia materialelor (FTIR, SEM). Testele mecanice au dovedit îmbunătățirea proprietăților mecanice a criostructurilor iar modelele cinetice au confirmat mecanismul de retenție CIP și CBZ.

Originalitatea acestui obiectiv a constat în înlocuirea argilei modificate cu un alt silicat sintetic, cu scopul de a îmbunătăți proprietățile mecanice ale criostructurilor. De asemenea, criostructurile obținute au fost testate pentru retenția altor tipuri de medicamente.

#### 4. PSEUDO-CRIOGELURI IMPRENTATE MOLECULAR PE BAZĂ DE POLIMERI NATURALI PENTRU RETENȚIA SELECTIVĂ DE PENICILINĂ G

Prima parte a acestei teze de doctorat conține sinteza și caracterizarea unor noi pseudo-criogeluri impregnate molecular pe bază de biopolimeri (chitosan și bioceluloză) capabile de a acționa ca materiale cu recunoaștere selectivă pentru retenția de penicilină G din soluții apoase.

Au fost preparate patru serii de pseudo-criogeluri impregnate (MIP1÷MIP4) și neimpregnate molecular (NIP1÷NIP4) conform **Figurii 4.1**.



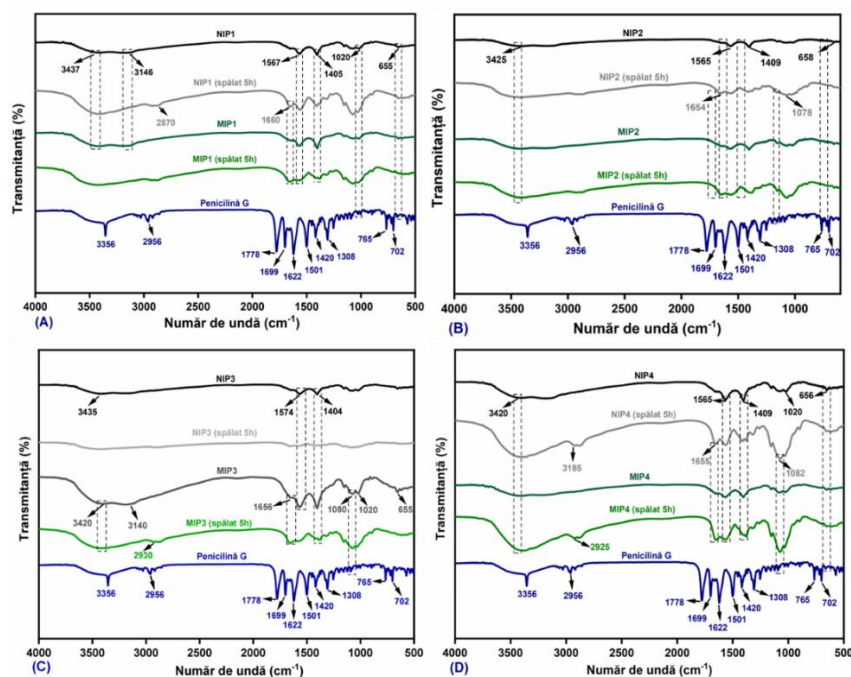
**Figura 4.1.** Sinteza pseudo-criogelurilor impregnate și neimpregnate molecular

Caracterizarea pseudo-criogelurilor impregnate și neimpregnate molecular a fost realizată utilizând spectroscopia FTIR, analiza termogravimetrică, determinarea gradelor de gonflare, experimente de reținer și cinetică.

##### **Spectroscopia FTIR**

Analiza FTIR a pseudo-criogelurilor obținute a permis evaluarea structurală precum și existența unor posibile interacțiuni ce se produc între componentele sistemului. Spectrele FTIR ale pseudo-criogelurilor MIP și NIP înainte și după ce au fost spălate, se pot observa în **Figura 4.2. (A), (B), (C) și (D)**. Pentru comparație, sunt prezentate spectrele FTIR ale pseudo-criogelurilor ce conțin molecula templat MIP, cele extrase MIP (spălate după 5 h) și spectrul FTIR al Penicilinei G, utilizat ca referință.

Spectrele FTIR pentru probele NIP și MIP din **Figura 4.2. (A,B,C,D)** arată benzile caracteristice chitosanului și biocelulozei. În cazul pseudo-criogelurilor MIP se poate observa prezența penicilinei G, ceea ce înseamnă că impregnarea a fost realizată cu succes.



**Figura 4.2.** Spectrele FTIR pentru MIP1/NIP1(A), MIP2/NIP2 (B), MIP3/NIP3 (C), MIP4/NIP4 (D) înainte și după ce au fost spălate, comparate cu spectrul PG.

#### Analiza Termogravimetrică (TGA/DTG)

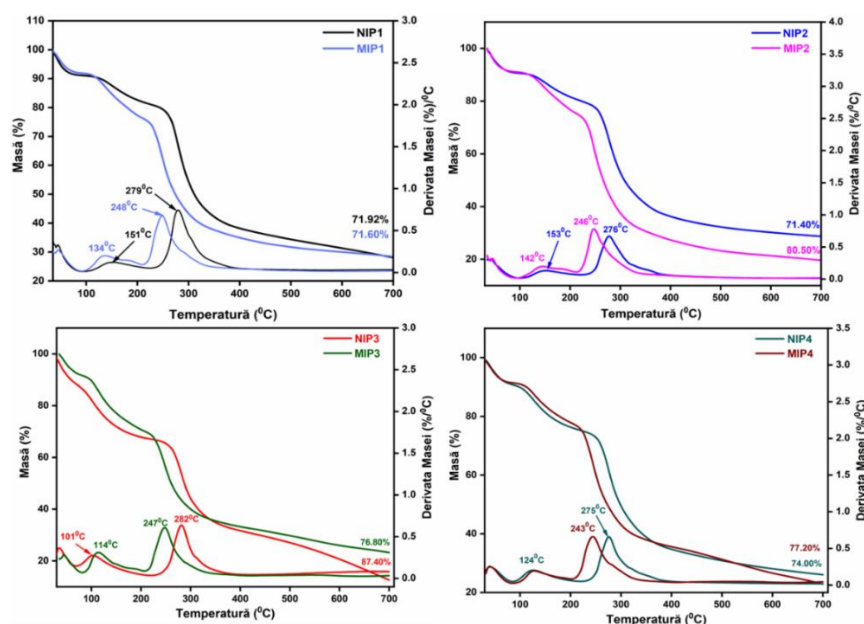
Efectul moleculei țintă și de asemenea al celor doi biopolimeri, în ceea ce privește stabilitatea pseudo-criogelurilor a fost investigat prin analiza termogravimetrică. După cum se poate vedea în **Figura 4.3. (A, B, C, D)** și **Tabelul 4.3.** temperatura maximă de degradare pentru probele impregnate MIP1÷MIP4 este mai mică decât pentru cele neimpregnate NIP1÷NIP4, acest comportament poate fi datorat degradării moleculei țintă PG [207]. Stabilitatea termică a pseudo-criogelurilor impregnate și neimpregnate a evidențiat efectul impregnării asupra materialelor studiate, ca metodă complementară pentru analiza FTIR.

**Tabelul 4.3.** Degradarea termică a pseudo-criogelurilor impregnate (MIP) și neimpregnate molecular (NIP)

Probe	T <sub>1Max</sub> °C	T <sub>2Max</sub> °C	F%
NIP1	151	279	71,92
MIP1	134	248	71,60
NIP2	153	276	71,40
MIP2	142	246	80,50
NIP3	191	282	87,40
MIP3	114	247	76,80
NIP4	124	275	74,00
MIP4	124	243	77,20



## Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor



**Figura 4.3.** Imaginile TGA/DTG pentru NIP1/ MIP1 (A), NIP2/ MIP2 (B), NIP3/ MIP3 (C) și NIP4/ MIP4 (D).

### Studiul gradelor de gonflare

Monitorizarea procesului de gonflare în timp și determinarea timpului necesar de contact cu apa a pseudo-criogelurilor s-a realizat din cauza faptului că acestea se dezintegrează după doar câteva ore deoarece nu sunt reticulate chimic. Valorile gradelor de gonflare pentru probele NIP1÷NIP4 and MIP1÷MIP4, se pot observa în **Tabelul 4.4**.

**Tabelul 4.4.** Gradele de gonflare până la 180 de minute pentru pseudo-criogelurile MIP și NIP

Timp (min)	GG (g H <sub>2</sub> O/ g pseudo-criogel)							
	NIP1	MIP1	NIP2	MIP2	NIP3	MIP3	NIP4	MIP4
5	6,91	7,17	7,65	6,82	4,20	4,21	6,92	5,21
15	9,48	9,59	11,92	9,91	5,50	5,44	8,39	6,89
30	17,61	13,39	17,80	14,01	5,89	7,58	12,82	9,95
60	30,78	18,03	15,23	14,27	8,20	12,11	20,10	15,35
120	39,62	21,10	28,14	14,35	8,42	17,61	25,02	19,78
180	39,88	23,36	28,92	-	9,01	20,18	27,29	20,62

După cum se poate observa în **Tabelul 4.4**, ambele serii de pseudo-criogeluri impregnate și neimpregnate molecular au capacități mari de gonflare însă bioceluloza nu îmbunătățește stabilitatea pseudo-criogelurilor în apă.

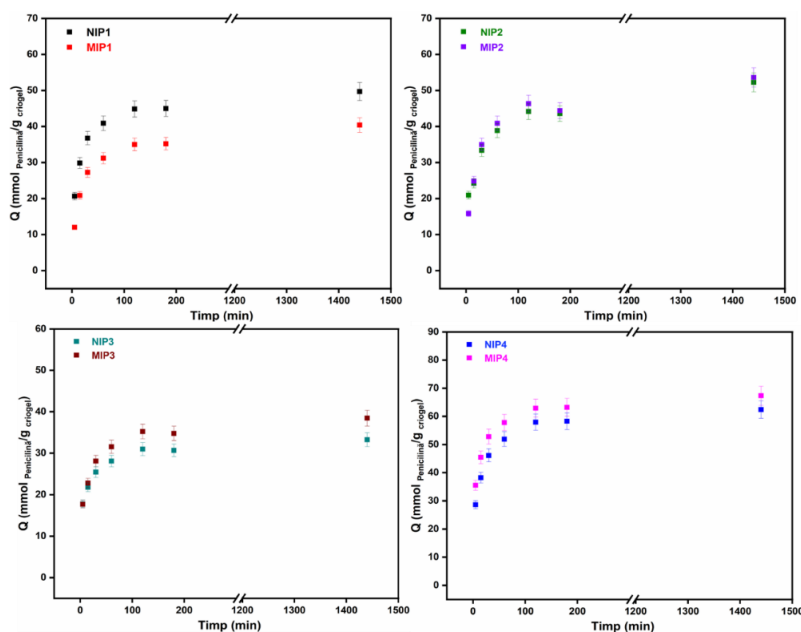
### Experimente de relegare și cinetică

Pseudo-criogelurile MIP au fost evaluate prin realizarea unor experimente de relegare în intervalul de timp 0-1440 minute. Variația capacității de adsorbție ( $Q$ ) în funcție de timp și valorile factorilor de impregnare ( $IF$ ) ale materialelor de tip pseudo-criogeluri (NIP și MIP) sunt prezentate în **Figura 4.5** și **Tabelul 4.5**. Atât probele MIP cât și NIP au avut o stabilitate mult

**Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor**

mai bună în apă comparație cu GG, acest comportament fiind datorat schimbării pH-ului soluției de către PG, de la 5,5 (apa distilată) la 6,5 (20 mmol/L soluție PG) [244].

În ceea ce privește capacitatea de adsorbție ( $Q$ ), pseudo-criogelurile ce au fost preparate cu bioceluloză, și anume MIP 2 și MIP 4, au fost capabile să adsoarbă o cantitate mult mai mare de PG din soluție de aproximativ 67 mmol PG/g criogel, în comparație cu cele pe bază de chitosan (MIP 1 și MIP 3), de aproximativ 40 mmol PG/g criogel, ceea ce s-a dovedit a fi de două ori mai mare în comparație cu alte studii [244].



**Figura 4.5.** Variația capacității de adsorbție pentru probele MIP/NIP în intervalul de timp 0-1440 min folosind 5% (eroare standard)

În continuare, se poate considera că probele impregnate molecular pe bază de chitosan preparat în laborator au fost capabile de a adsorbi o cantitate mai mare de PG, în comparație cu referințele NIP. Cele mai mari valori ale factorilor de impregnare ( $IF$ ) au fost înregistrate pentru probele MIP 3 și MIP 4, după cum se poate vedea și în **Tabelul 4.5**.

**Tabelul 4.5.** Specificitatea relegării evaluată prin calculul  $IF$

Timp (min)	IF			
	MIP1	MIP2	MIP3	MIP4
5	0,582	0,755	0,996	<b>1,240</b>
15	0,698	1,028	1,045	1,189
30	0,740	1,048	1,103	1,144
60	0,763	<b>1,051</b>	1,123	1,113
120	0,780	1,049	<b>1,137</b>	1,086
180	0,782	1,018	1,133	1,085
1440	0,813	1,026	1,125	1,079

**Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor**

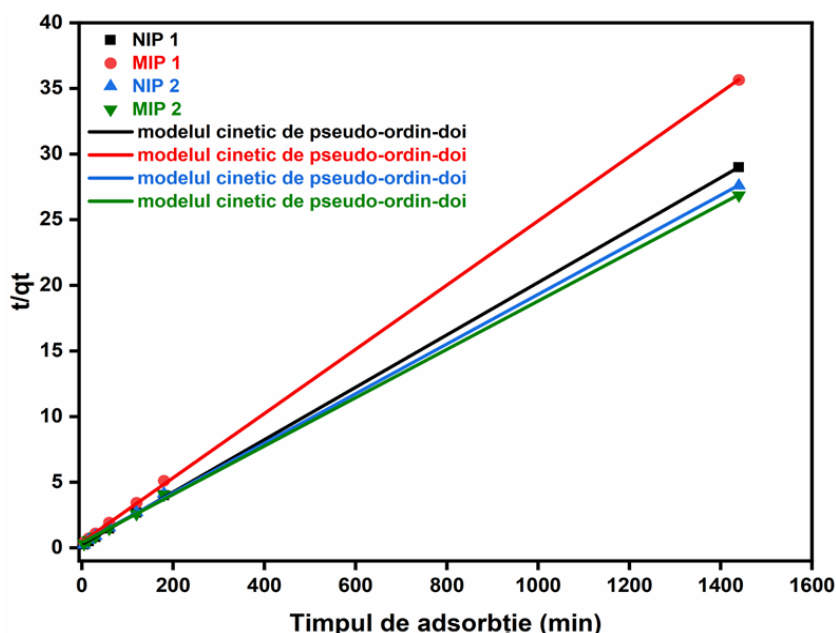
În continuare, valorile experimentale din **Figura 4.6.** au fost analizate cu ajutorul unui model cinetic de pseudo ordin II, în care capacitatea de adsorbție la 1440 min a fost utilizată drept capacitate de adsorbție de echilibru. **Ecuția (4)** [245] a fost utilizată pentru calcularea parametrilor cinetici de adsorbție (rezumați în **Tabelul 4.6.**) pentru probele pe bază de chitosan comercial (NIP1, MIP1, NIP2 și MIP2 - **Figura 4.6.**) și cele pe bază de chitosan preparat în laborator (NIP3, MIP3, NIP4 și MIP4- **Figura 4.7.**).

Aceste rezultate subliniază faptul că procesul de adsorbție a PG, de către toate materialele de tip pseudo-criogel testate, urmează un model cinetic de pseudo ordin II, cu o ecuație liniară  $t/q(t)$  vs.  $t$  și o precizie ridicată (toate valorile  $R^2$  sunt peste 0,999).

**Tabelul 4.6.** Parametrii caracteristici ai modelului cinetic de pseudo ordin II

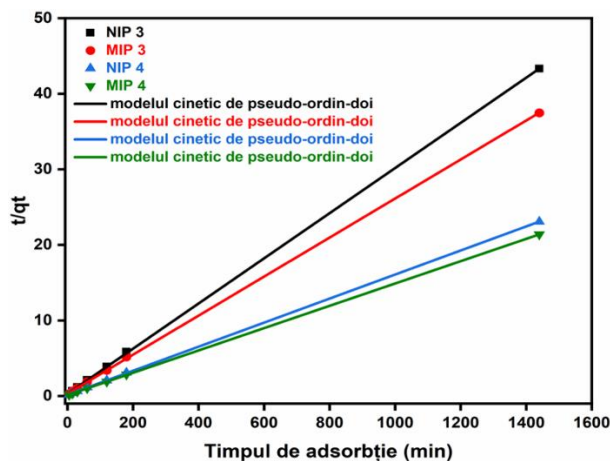
Probă	$k_2$ (g mmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol/g)	$R^2$
NIP1	$1,62 \cdot 10^{-3}$	49,68	0,99993
MIP1	$1,39 \cdot 10^{-3}$	40,39	0,99989
NIP2	$0,94 \cdot 10^{-3}$	52,19	0,99968
MIP2	$0,91 \cdot 10^{-3}$	53,59	0,99970
NIP3	$3,10 \cdot 10^{-3}$	33,25	0,99995
MIP3	$2,16 \cdot 10^{-3}$	38,42	0,99992
NIP4	$1,53 \cdot 10^{-3}$	62,41	0,99997
MIP4	$1,72 \cdot 10^{-3}$	67,34	0,99997

\*Pentru această evaluare, capacitatea de adsorbție la 24 de ore a fost utilizată drept capacitate de adsorbție de echilibru.

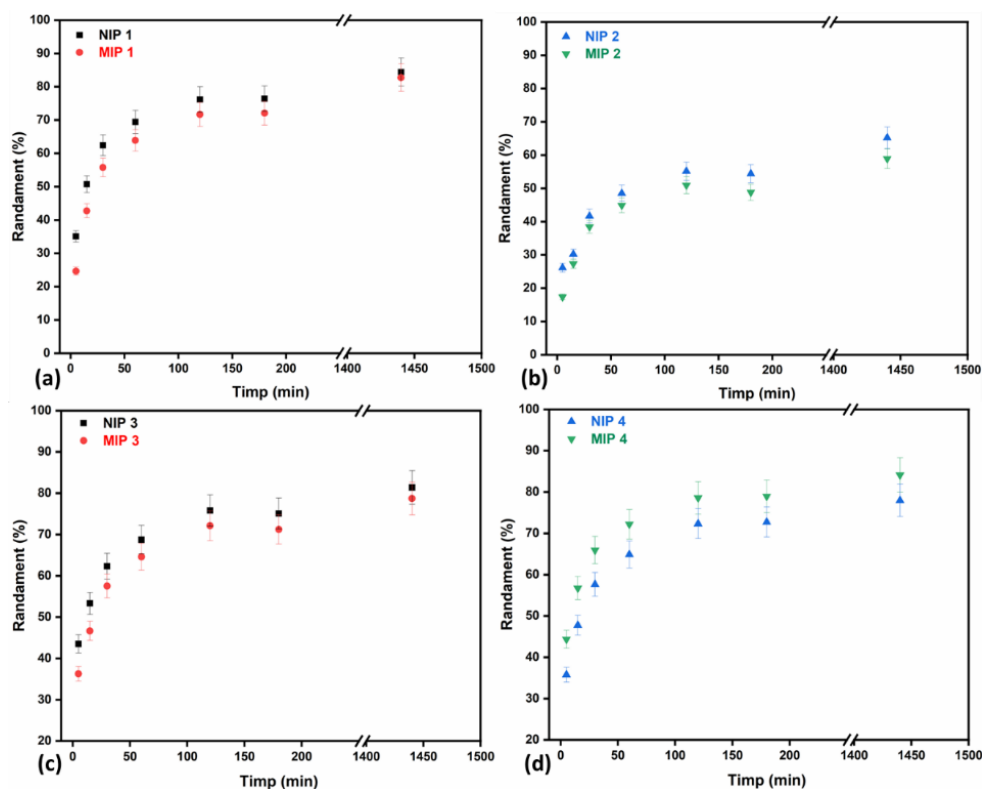


**Figura 4.6.** Modelul cinetic de pseudo ordin II al procesului de adsorbție pentru probele NIP1/MIP1 și NIP2/ MIP2

*Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor*



**Figura 4.7.** Modelul cinetic de pseudo-ordin II al procesului de adsorbție pentru probele NIP3/MIP3 și NIP4/ MIP4



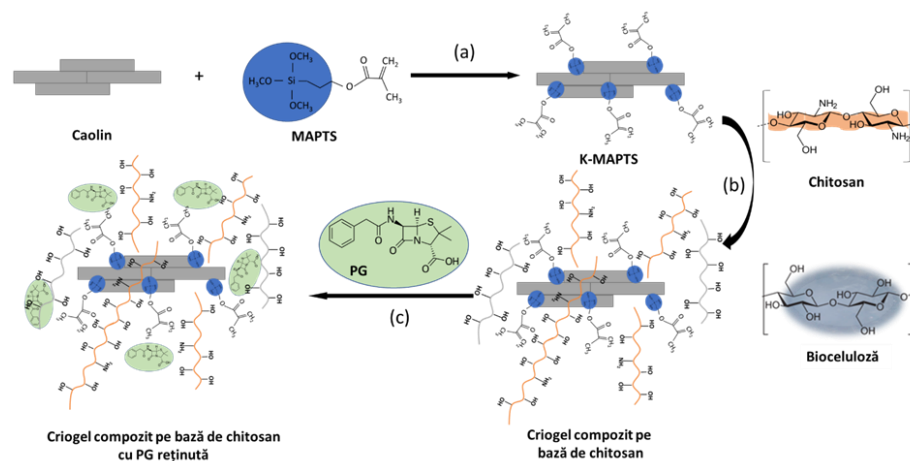
**Figura 4.8.** Randamentul pseudo-criogelurilor NIP1÷MIP4 folosind 5% (eroare standard)

Randamentul de retenție al pseudo-criogelurilor se poate observa în **Figura 4.8.**, unde cea mai mare valoare de retenție a fost observată în cazul probelor NIP1 (84,38%) și MIP1 (82,73%). Pseudo-criogelurile neimprentate pe bază de CCH cu conținut de bioceluloză și cele fără bioceluloză au avut comportamente similare [NIP 3 (81,70%) și NIP 4 (77,93%)]. Însă în cazul pseudo-criogelurilor impregnate molecular se poate confirma o capacitate de retenție semnificativ mai mare pentru proba MIP 4 (84,01%) iar pentru MIP3 un comportament similar NIP 3 (78,70%). Prin această caracterizare se poate confirma faptul că probele au capacități mari de retenție asupra penicilinei G, de aproximativ 90%.

## 5. CRIOSTRUCTURI HIBRIDE CU PROPRIETĂȚI SUPERABSORBANTE CA MATERIALE PROMIȚĂTOARE PENTRU RETENȚIA DE PENICILINĂ G

Cea de-a doua parte a acestei teze de doctorat conține sinteza și caracterizarea criostucturi hibride cu proprietăți superabsorbante ca materiale promițătoare pentru retenția de penicilină G.

Au fost preparate trei serii de criostucturi pe bază de chitosan comercial (P1-K-BC÷P3-K), chitosan preparat din chitină comercială (P4-K-BC÷P6-K) și chitosan preparat din deșeuri de carcase de creveți îmbogățit cu carbonat de calciu (P7-K-BC÷P9-K) bioceluloză și caolin modificat conform **Figurii 5.1.** pentru retenția de PG.

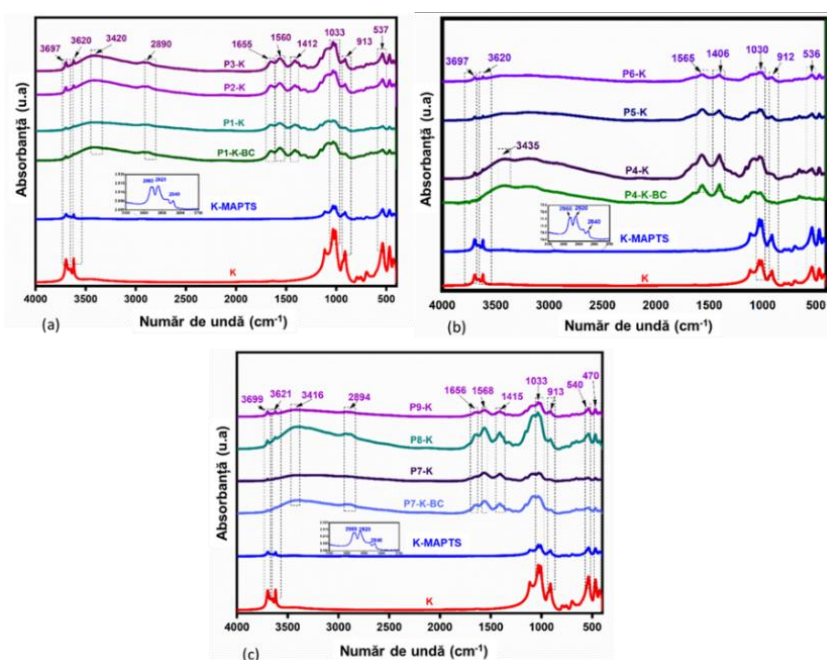


**Figura 5.1.** Silanizarea caolinului folosind MAPTS (a); mecanismul propus de interacțiune a K-MAPTS cu chitosanul și bioceluloza (b); mecanismul propus de retenție a PG folosind criostucturile pe bază de biopolimeri (c) [244].

### *Analiza spectroscopică FTIR*

Spectrele FTIR ale criostucturilor hibride preparate folosind diferite cantități de K și tipuri de chitosan similare se pot observa în **Figura 5.2.** (**Figura 5.2a**-seria probelor pe bază de CC; **Figura 5.2b**-seria probelor pe bază de CCH, **Figura 5.2c**-seria probelor pe bază de CSH). Apariția benzilor caracteristice agentului de silanizare confirmă silanizarea cu succes a caolinului, iar prin apariția benzilor caracteristice argilei în spectrele criostucturilor se poate observa că aceasta a fost încorporată cu succes.

*Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor*



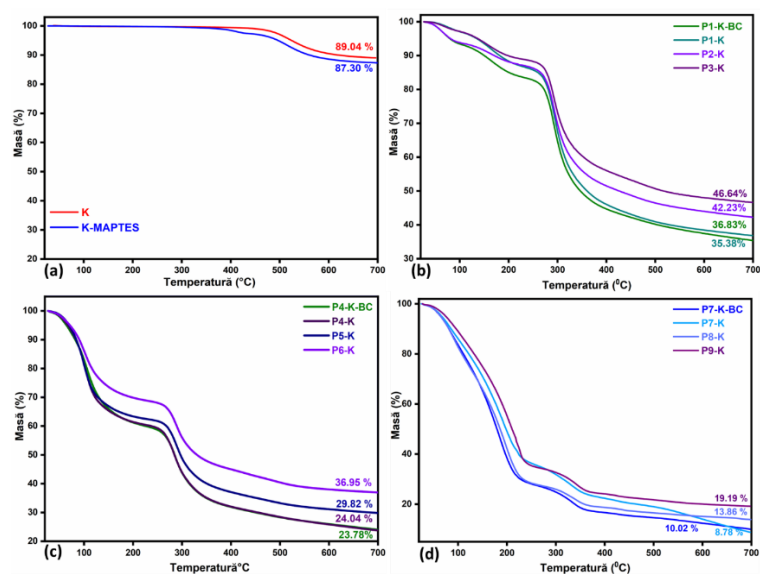
**Figura 5.2.** Spectrele FTIR ale criostructurilor hibride (a) seria P1-K-BC÷P3-K; seria (b) P4-K-BC÷P6-K, și seria (c) P7-K-BC÷P9-K comparate cu K și K-MAPTS.

**Analiza Termogravimetrică (TGA/DTG)**

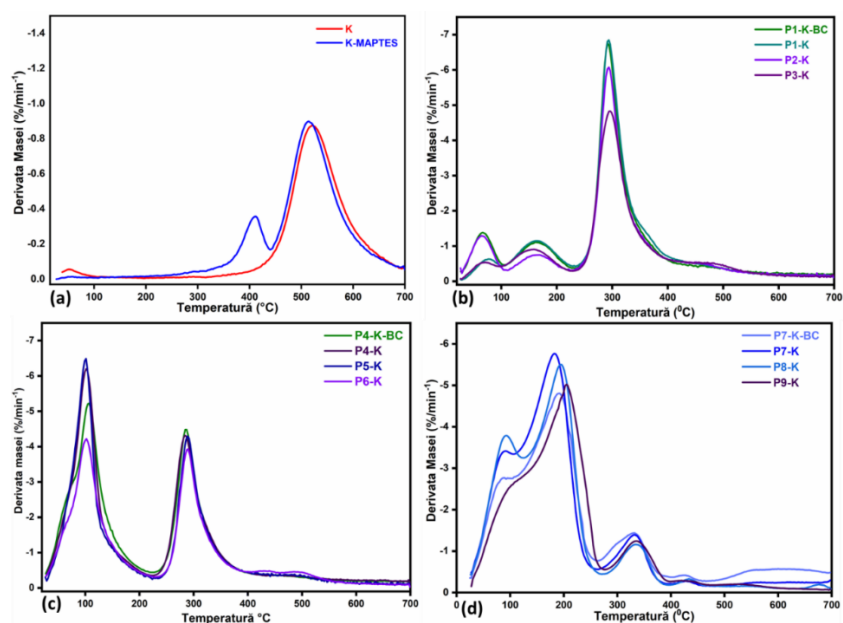
Analiza TGA/DTG a fost utilizată pentru a studia comportamentul termic al criostructurilor pe bază de polimeri naturali și caolin modificat. Valorile temperaturilor de degradare și pierderea masică pentru toate criostructurile și referințele K și K-MAPTS se pot observa în **Figura 5.3.**, **Figura 5.4. a-d.** și **Tabelul 5.3.**

**Tabelul 5.3.** Temperaturile maxime de descompunere și pierderile de masă în fiecare etapă de descompunere, evaluate pe baza analizei TG, pentru cele trei serii de criostructuri și pentru K și K-MAPTS.

Probe	T <sub>1Max</sub> °C	T <sub>2Max</sub> °C	T <sub>3Max</sub> °C	T <sub>1</sub> %	T <sub>2</sub> %	T <sub>3</sub> %	F%
<b>K</b>	-	-	522,3	-	0,51	10,45	10,96
<b>K-MAPTS</b>	-	410,8	512,8	-	1,20	11,50	12,70
<b>P1-K-BC</b>	165,7	292,7	461,3	10,47	43,40	9,30	63,17
<b>P1-K</b>	161,8	292,5	466,8	13,64	41,63	9,35	64,62
<b>P2-K</b>	165,9	292,6	466,4	10,95	37,46	9,36	57,77
<b>P3-K</b>	158,4	295,5	486,4	9,47	34,42	9,47	53,36
<b>P4-K-BC</b>	101,7	284,3	479,2	35,36	32,68	8,18	76,22
<b>P4-K</b>	106,0	285,3	464,5	34,68	33,48	7,80	75,96
<b>P5-K</b>	100,8	288,7	496,2	33,73	29,25	7,20	70,18
<b>P6-K</b>	102,3	289,3	494,5	27,19	27,91	7,95	63,05
<b>P7-K-BC</b>	183,7	328,9	432,3	71,41	11,95	6,62	89,98
<b>P7-K</b>	192,4	332,2	434,8	62,96	14,71	13,55	91,22
<b>P8-K</b>	195,0	334,4	433,4	70,90	10,43	4,81	86,14
<b>P9-K</b>	204,4	335,8	442,4	63,49	12,36	4,96	80,81



**Figura 5.3.** Degradarea termică pentru K și K-MAPTES (a) comparată cu cea a criostructurilor hibride (b) seria P1-K-BC÷P3-K; (c) seria P4-K-BC÷P6-K (d) seria P7-K-BC÷P9-K.

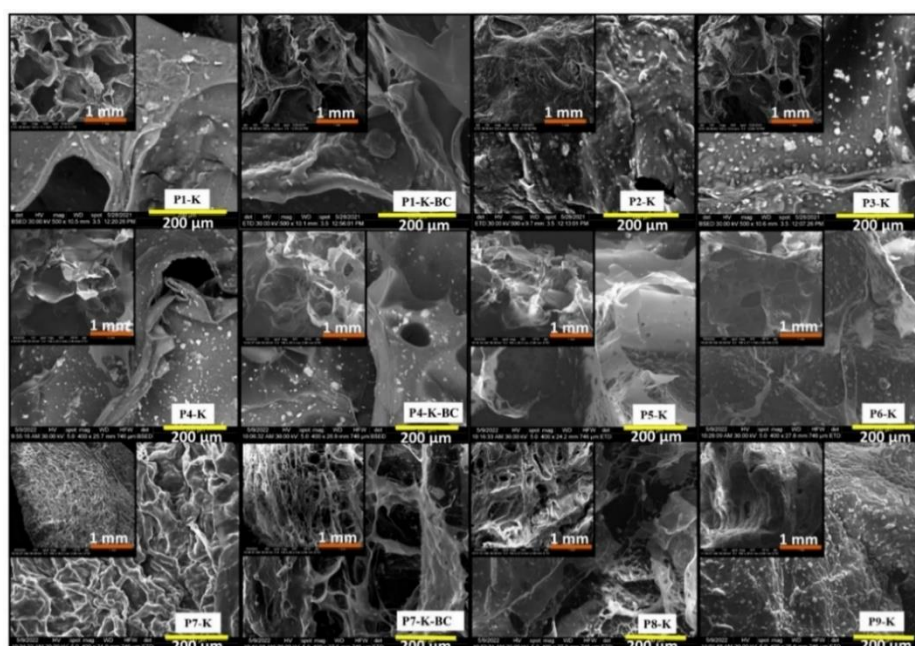


**Figura 5.4.** Derivata curbelor pentru degradarea K și K-MAPTES (a) comparată cu degradarea criostructurilor hibride (b) seria P1-K-BC÷P3-K; (c) seria P4-K-BC÷P6-K (d) seria P7-K-BC÷P9-K.

Ulterior, s-a observat o ușoară pierdere masică pentru toate criostructurile între 400-550 °C, ceea ce indică faptul că proba K-MAPTES se descompune conform mecanismului descris anterior. Astfel, rezultatele TGA/DTG arată că încorporarea de K-MAPTES în matricea polimerică de chitosan s-a realizat cu succes, ceea ce a condus implicit la îmbunătățirea stabilității termice a criostructurilor hibride; efectul fiind mai intens pentru probele pe bază de CSH (adică P9-K).

**Microscopia electronică de Baieiaj (SEM)**

În **Figura 5.5.**, pot fi observate structurile macroporoase ale criostructurilor înregistrate prin SEM pentru seriile pe bază de CC (P1-K-BC÷P3-K), pe bază de CCH (P4-K-BC÷P6-K) și pe bază de CSH (P7-K-BC÷P9-K). Argila (K-MAPTS) a fost încorporată în matricea de chitosan sau chitosan-BC, indiferent de cantitatea utilizată. Imaginile SEM au arătat, de asemenea, că pe măsură ce cantitatea de K-MAPTS crește în cele trei serii analizate, porii criostructurilor se diminuează, creând spații mai netede între straturi. Se poate remarca că prezența BC în structura probelor nu a adus modificări semnificative în morfologia acestora.



**Figura 5.5.** Imaginile SEM pentru criostructurile hibride liofilizate la 1 mm și 200 μm, seriile P1-K-BC÷P3-K (sus), P4-K-BC÷P6-K (mijloc) și P7-K-BC÷P9-K (jos).

**Analiza ariei suprafeței (BET), analiza diametrului și volumului porilor (BJH)**

Izotermele de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub>, bazându-se pe principiile teoriei Brunauer, Emmett și Teller (BET) au permis determinarea suprafețelor specifice BET, a volumului porilor ( $V_p$ ), a suprafeței specifice a porilor ( $S_{BET}$ ), a suprafeței porilor ( $A_p$ ) și a diametrului mediu al porilor ( $D_p$ ), pentru toate criostructurile și referințele (K-MAPTS, K) (**Tabelul 5.4.**).

Criostructurile au prezentat similitudini ale parametrilor texturali cu cele de referință K și K-MAPTS. Suprafețele specifice și volumul porilor criostructurilor cu un conținut mai mare de K-MAPTS (P3-K, P6-K și P9-K) sunt semnificativ mai mari în comparație cu cele care conțin o cantitate mai mică de K-MAPTS, indiferent de tipul de chitosan utilizat, ceea ce înseamnă că toți parametrii texturali sunt strâns legați de cantitatea de K încorporată. Se poate



**Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor**

observa, că în cazul criostructurilor pe bază de BC, parametri BET sunt îmbunătățiți, ceea ce se poate datora texturii fibrilate a acestora.

**Tabelul 5.4.** Parametrii specifici BET pentru cele trei serii de criostructuri în comparație cu valorile BET pentru K și K-MAPTES.

Proba	Aria suprafeței BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Aria suprafeței porilor (BJH) ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Diametrul porilor pentru desorbție (BJH) (nm)	Volumul porilor (BJH) (măsurat la $P/P_0 = 0.99$ ) ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
<b>K-MAPTES</b>	7,373	9,216	28,750	0,034
<b>K</b>	9,703	10,010	3,169	0,024
<b>P1-K</b>	1,812	3,253	3,627	0,005
<b>P1-K-BC</b>	2,310	4,279	4,152	0,006
<b>P2-K</b>	3,705	6,177	4,152	0,010
<b>P3-K</b>	3,067	11,400	4,152	0,013
<b>P4-K</b>	1,318	2,273	4,752	0,004
<b>P4-K-BC</b>	2,213	3,068	4,543	0,005
<b>P5-K</b>	2,851	3,212	4,543	0,007
<b>P6-K</b>	3,980	5,053	4,543	0,010
<b>P7-K</b>	1,720	2,310	3,315	0,005
<b>P7-K-BC</b>	1,967	5,068	3,627	0,008
<b>P8-K</b>	6,484	9,480	3,969	0,018
<b>P9-K</b>	8,322	11,300	4,152	0,023

Izotermele de adsorbție și desorbție de  $\text{N}_2$  ale K, K-MAPTS și ale celor trei serii de criostructuri ce au prezentat curbe de histereză de tip H4, sunt caracteristice structurilor mezoporoase conform clasificării IUPAC [246]. Acest tip de izoterme se înregistrează pentru adsorbantii mezoporoși, cu pori cilindrici care determină formarea unei histereze la desorbția gazelor [249]. În acest sens, criostructurile hibride au prezentat 4 vârfuri reprezentative, care au sugerat prezența unor mezopori cu diametre cuprinse între 3,169 și 4,152 nm, în timp ce pentru K și K-MAPTS au fost observate doar 3 vârfuri reprezentative, majoritatea mezoporilor având un diametru de 28,5 nm.

**Determinarea gradelor de gonflare (GG)**

Variația în timp a gradelor de gonflare (GG) pentru criostructuri este prezentată în **Tabelul 5.5.** În urma acestui studiu, s-a constatat că stabilitatea în apă a criostructurilor este scăzută deoarece acestea nu sunt reticulate chimic [250]. Cea mai mare stabilitate în apă a fost obținută pentru probele pe bază de CC (până la 2 h), urmată de seria cu CSH (până la 1 h) și, în cele din urmă, de cea pe bază de CCH ce au început să se fragmenteze după numai 45 min. Totuși, GG-urile raportate în studiul prezent au fost comparabile cu cele prezentate de Neblea și co. [250], cu diferența că valorile ridicate ale GG-urilor în cazul de față au fost obținute într-un timp foarte scurt, 1-2 h de gonflare, ceea ce poate fi datorat faptului că aceste criostructuri nu au fost reticulate chimic.

Tabelul 5.5. Gradele de gonflare ale celor trei serii de criostructuri în apă distilată

Timp (min)	GG (g H <sub>2</sub> O/ g Criostructură )											
	P1-K-BC	P1-K	P2-K	P3-K	P4-K-BC	P4-K	P5-K	P6-K	P7-K-BC	P7-K	P8-K	P9-K
5	7,0	5,8	2,2	3,5	109,3	76,4	35,1	10,2	0,79	1,6	1,1	2,2
15	10,1	7,6	3,0	4,2	159,9	136,4	44,5	17,2	2,11	3,2	3,0	6,3
30	16,6	13,2	4,5	8,0	193,7	148,7	52,8	19,42	3,4	7,8	5,8	12,8
45	19,8	16,5	6,6	14,1	195,0	168,8	60,6	19,62	5,0	16,7	9,5	26,8
60	23,1	20,1	9,0	19,6	-	-	-	-	6,0	30,8	14,8	32,7
120	31,9	36,6	19,5	35,2	-	-	-	-	-	-	-	-

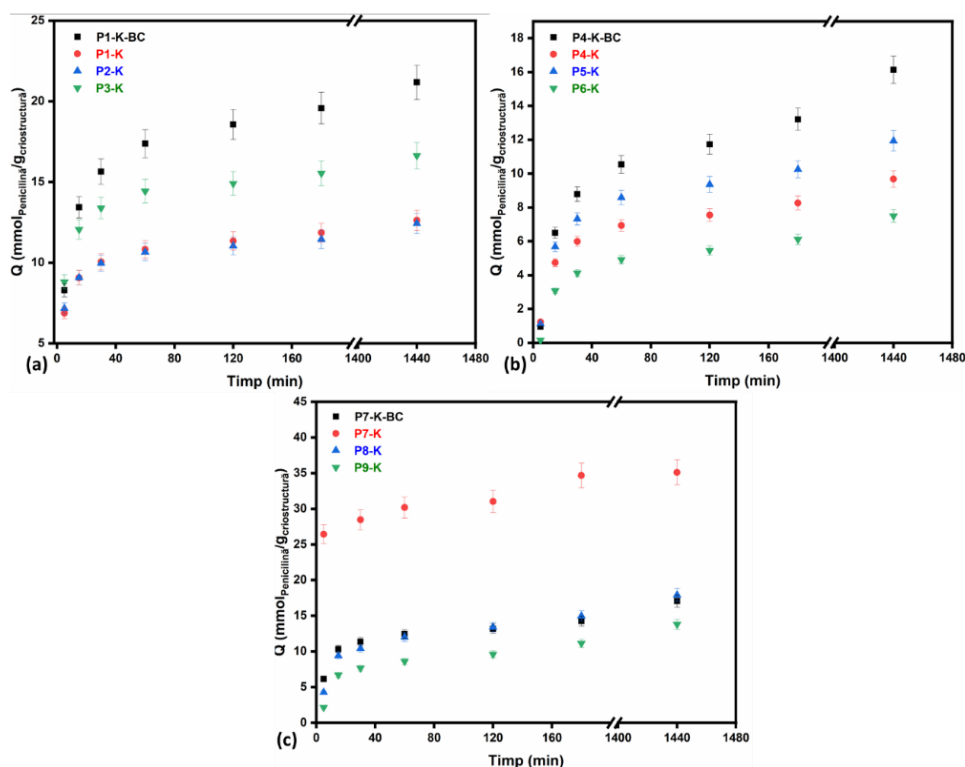
Este important de remarcat faptul că prin creșterea cantității de K-MAPTS încorporat în matricea polimerică s-a observat un efect favorabil asupra gradului de gonflare doar pentru seriile de criostructuri cu CC și CCH. În aceste cazuri, probele cu un conținut mai mare de K-MAPTS și anume P3-K și P6-K, par să prezinte o adsorbție moderată a apei în timp, în comparație cu probele cu conținut mai scăzut de K-MAPTS, și anume P1-K și, respectiv, P4-K. De asemenea, pentru aceste serii, BC conduce la o adsorbție și mai mare de apă, care în cele din urmă accelerează procesul de fragmentare al criostructurilor.

În urma acestor rezultate, se poate observa că adăugarea de K-MAPTS poate duce la o creștere a stabilității criostructurilor la valori ale pH-ului de 5,5, în apă distilată, luând în considerare puținele studii care raportează măsurători ale gelurilor fizice de chitosan sub pH 6-7 (ca urmare a sensibilității lor la pH).

#### **Evaluarea capacității de retenție a Penicilinei G**

Pentru toate seriile de criostructuri, capacitatea de adsorbție a fost studiată folosind ca antibiotic țintă PG. Solubilitatea ridicată a acestuia în apă a făcut ca studiul să fie laborios. Cu toate acestea, datorită tendinței PG de a se descompune rapid în soluții apoase, formând acid penicilic în doar 24 de ore [253], scăderea PG din soluția de supernatant a fost evaluată față de absorbția înregistrată pentru soluția de PG de 0,02 mol/L, proaspăt măsurată la fiecare interval de timp. Capacitățile de retenție a PG asupra criostructurilor se pot observa în **Figura 5.11** și respectiv **Tabelul 5.6**. Adăugarea de PG crește pH-ul soluției de la 5,5 (apă distilată) la 6,5, ceea ce împiedică fragmentarea criostructurilor. Această explicație este motivul pentru care probele au fost mult mai stabile în comparație cu GG. Pentru seriile cu CC și CCH (**Figura 5.11 a, b**), criostructurile cu conținut de BC, prezintă cele mai mari capacități de adsorbție, de 21,1 și respectiv 16,1 mmol/g, după 24 h.

*Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor*



**Figura 5.11.** Capacitățile de retenție a PG în timp pentru criostructurile pe bază de CC (a), CCH (b) și CSH (c), în apă distilată, la temperatura camerei, folosind 5% (eroare standard)

**Tabelul 5.6.** Capacitățile de adsorbție ale criostructurilor pentru PG [mmol/g], pornind de la 0.02 mol/L soluție

Timp (min)	Q (mmolPG/g criostructură)											
	P1-K-BC	P1-K	P2-K	P3-K	P4-K-BC	P4-K	P5-K	P6-K	P7-K-BC	P7-K	P8-K	P9-K
5	8,3	6,8	7,1	8,8	0,9	1,2	1,1	0,2	6,1	26,4	4,3	2,2
15	13,4	9,1	9,0	12,0	6,5	4,7	5,7	3,0	10,3	37,5	9,4	6,7
30	15,6	10,0	9,9	13,3	8,8	5,9	7,3	4,1	11,4	28,4	10,4	7,6
60	17,3	10,8	10,6	14,4	10,5	6,9	8,5	4,9	12,4	30,1	12,0	8,6
120	18,5	11,3	11,0	14,9	11,7	7,5	9,3	5,4	13,1	31,0	13,4	9,6
180	19,5	11,8	11,4	15,5	13,2	8,2	10,2	6,1	14,2	34,7	14,9	11,1
1440	21,1	12,6	12,4	16,6	16,1	9,6	11,9	7,5	17,0	35,1	17,9	13,8

În cazul criostructurilor din seria CSH proba P7-K a înregistrat cea mai mare valoare a capacității de adsorbție (35,1 mmol/ g), în timp ce valoarea cea mai mică a fost pentru proba P9-K (13,8 mmol/ g). Totuși, cele trei serii de criostructuri au prezentat îmbunătățiri masive ale capacității de adsorbție pentru PG în comparație cu alte studii similare. Prin urmare, rezultatele arată că în cazul criostructurilor pe bază de CSH și K-MAPTS se obține o capacitate de adsorbție de până la 5 ori mai mare a PG în 1 h, în comparație cu alți adsorbânți din literatură.

În **Tabelul 5.7.**, parametrii obținuți prin fitarea datelor de adsorbție într-un model cinetic de pseudo ordinul al doilea propus de Ho și McKay [257] sunt, de asemenea, în concordanță cu

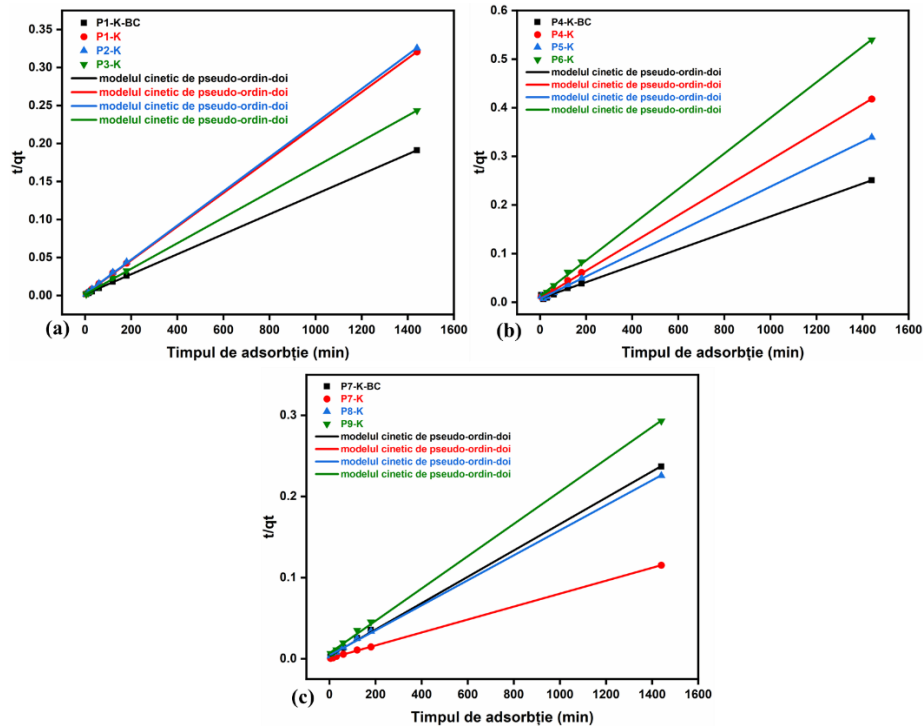
**Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor**

măsurătorile porozității. Conform literaturii de specialitate, diagramele bazate pe reprezentarea grafică a lui  $t/q(t)$  în funcție de  $t$  prezintă o relație liniară [258] (date prezentate în **Figura 5.12. (a), (b), (c)**). Cu excepția probei P4-K-BC, datele sunt în concordanță cu modelul cinetic selectat, dat fiind faptul că toate valorile lui  $R^2$  au o valoare apropiată de 1, ceea ce înseamnă că modelul descrie corect dependența investigată [258].

**Tabelul 5.7.** Ajustarea parametrilor pentru adsorbția PG conform cu modelul cinetic de pseudo ordinul II.

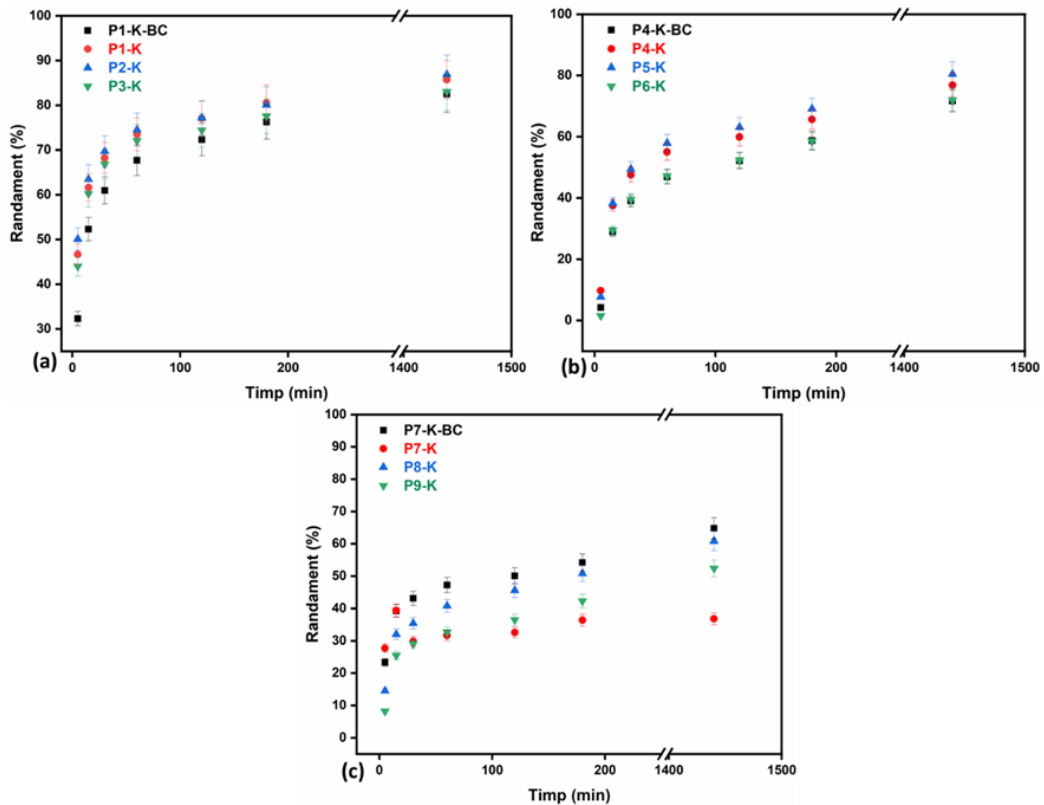
Proba	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)*	$R^2$
P1-K-BC	$5,37 \cdot 10^{-6}$	7537	0,9999
P1-K	$1,23 \cdot 10^{-5}$	4491	0,9999
P2-K	$1,17 \cdot 10^{-5}$	4423	0,9999
P3-K	$9,31 \cdot 10^{-6}$	5918	0,9999
P4-K-BC	$2,04 \cdot 10^{-6}$	5742	0,9985
P4-K	$5,34 \cdot 10^{-6}$	3445	0,9998
P5-K	$3,99 \cdot 10^{-6}$	4247	0,9996
P6-K	$2,66 \cdot 10^{-5}$	2669	0,9995
P7-K-BC	$3,83 \cdot 10^{-6}$	6077	0,9995
P7-K	$5,77 \cdot 10^{-6}$	13362	0,9999
P8-K	$2,93 \cdot 10^{-6}$	6378	0,9996
P9-K	$2,98 \cdot 10^{-6}$	4915	0,9993

\*Pentru această evaluare, capacitatea de adsorbție la 24 de ore a fost utilizată drept capacitate de adsorbție de echilibru.



**Figura 5.12.** Model cinetic de pseudo ordin II pentru seria de criestructuri pe bază de CC (a), CCH (b) și CSH (c).

*Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor*



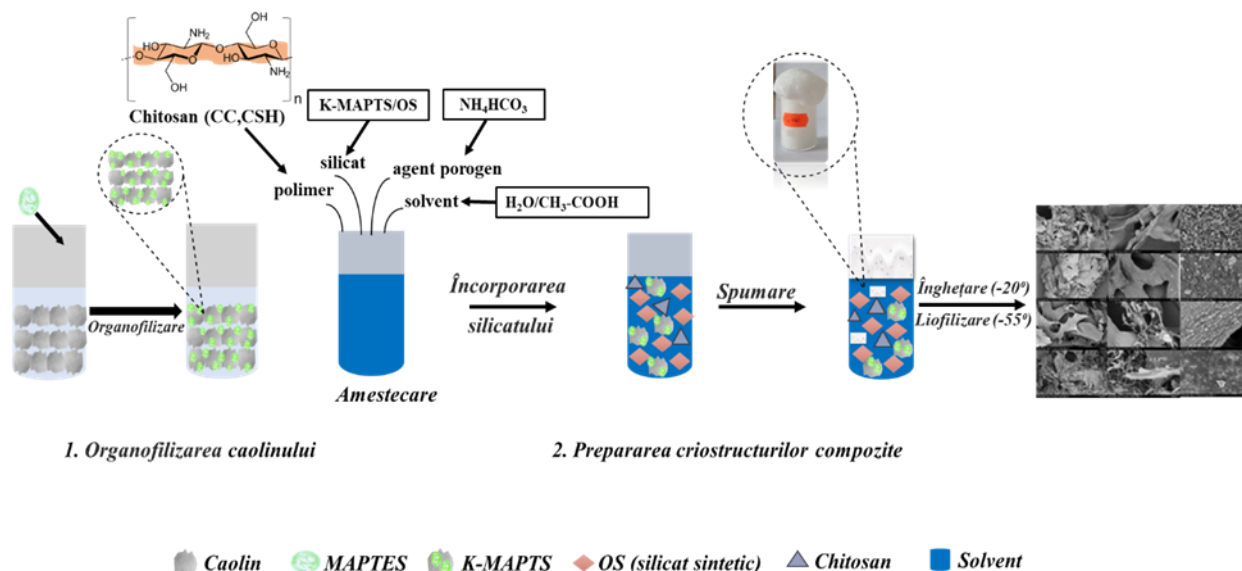
**Figura 5.13.** Randamentul de retenție al criostructurilor hibride folosind 5% (eroare standard)

În **Figura 5.13.** se poate observa randamentul de retenție al tuturor criostructurilor studiate. Pentru seria de criostructuri pe bază de CC randamentul de retenție cel mai mare fost înregistrat pentru proba P2-K (86,88 %), celelalte probe având de asemenea valori destul de ridicate. Comparând aceste rezultate cu seria de criostructuri pe bază de CCH unde valorile au fost puțin mai scăzute, cea mai mare valoare fiind în cazul probei P5-K (80,44%). Se poate considera că primele două serii de criostructuri au avut comportamente similare de retenție. Însă în cazul criostructurilor pe bază de CSH, acestea au avut un randament de retenție destul de ridicat în primele 5 minute, iar mai apoi, au reținut până la 64,80% în cazul probei P7-K-BC. Aceste rezultate confirmă capacitatea de retenție a materialelor pentru antibioticul PG de aproximativ 70%- 87%.

## 6. RETENȚIA DE CIPROFLOXACIN ȘI CARBAMAZEPINĂ DIN SOLUȚII APOASE FOLOSIND CRIOSTRUCTURI COMPOZITE PE BAZĂ DE SILICAȚI ȘI CHITOSAN

Cea de-a treia parte a acestei teze de doctorat conține sinteza și caracterizarea criostructurilor compozite pentru retenția de Ciprofloxacină și Carbamazepină.

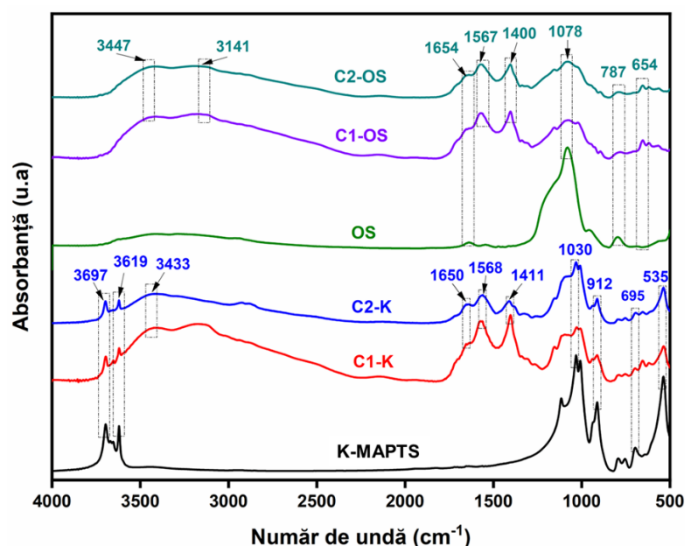
Au fost preparate două serii de criostructuri pe bază de chitosan comercial (C1-K, C1-OS), și chitosan preparat din deșeurile de carcase de creveți îmbogățit cu carbonat de calciu (C2-K, C2-OS) caolin modificat și silicat preparat prin metoda sol-gel conform **Figurii 6.1.** pentru retenția de CIP și CBZ.



**Figura 6.1.** Sinteza criostructurilor compozite pe bază de polimeri naturali și silicați.

### Analiza Spectroscopică

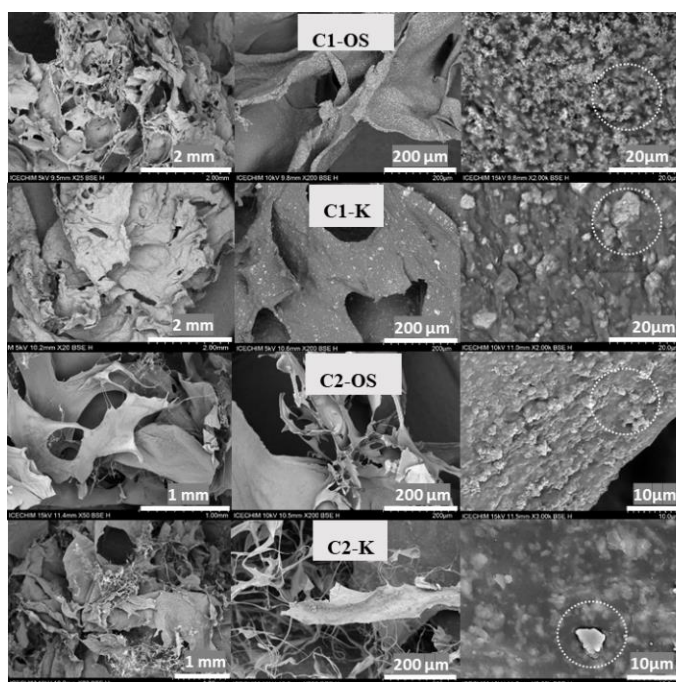
Spectrele FTIR pentru materialele compozite preparate folosind două tipuri de chitosan CC și CSH și doi silicați diferiți (K și OS) sunt prezentate în **Figura 6.2.** Spectrele celor două criostructuri compozite care conțin K-MAPTRES (**Figura 6.2.**) sunt similare, deoarece singura diferență este reprezentată de tipul de chitosan. Aceeași asemănare de structură a fost observată și în cazul seriei de criostructuri care conțin OS (**Figura 6.2.**). În **Figura 6.2.**, benzile specifice chitosanului au fost observate în aceleași intervale spectrale ca cele descrise anterior. În timp ce pentru structura polimerică a OS (Si-O-Si) este vizibilă la  $1082\text{ cm}^{-1}$  și  $795\text{ cm}^{-1}$ . Astfel, spectrele FTIR confirmă faptul că silicații au fost încorporați cu succes în matricea chitosanului [264-266].



**Figura 6.2.** Spectrele FTIR pentru criostucturile compozite (a) seria C1-K, C2-K; (b) seria C1-OS, C2-OS, comparate cu spectrele K-MAPTS și respectiv OS.

### Microscopia electronică de Baieiaj (SEM)

Pentru confirmarea încorporării silicaților în matricea polimerică de chitosan și pentru a putea analiza morfologia criostucturilor preparate a fost utilizată tehnica SEM (**Figura 6.2.**).



**Figura 6.3.** Imaginile SEM pentru criostucturile compozite (a) seria pe bază de CC (C1-K, C2-K); (b) seria pe bază de CSH (C1-OS, C2-OS).

Criostucturile compozite prezintă diferențe morfologice mici în funcție de tipul de chitosan, dar și datorită silicațului utilizat. Criostucturile preparate folosind CC sunt mai compacte, cu pori mai mici și suprafețe relativ netede, în timp ce criostucturile cu CSH prezintă

**Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor**

o morfologie mai fibrilată, așa cum este expusă la 200  $\mu\text{m}$ . La 10 și 20  $\mu\text{m}$ , se poate observa prezența K-MAPTS, cu dimensiunea particulelor de 1-2  $\mu\text{m}$ , și cea a silicaturii OS, cu diametre ale particulelor de aproximativ 300-400 nm.

**Determinarea Gradelor de gonflare (GG)**

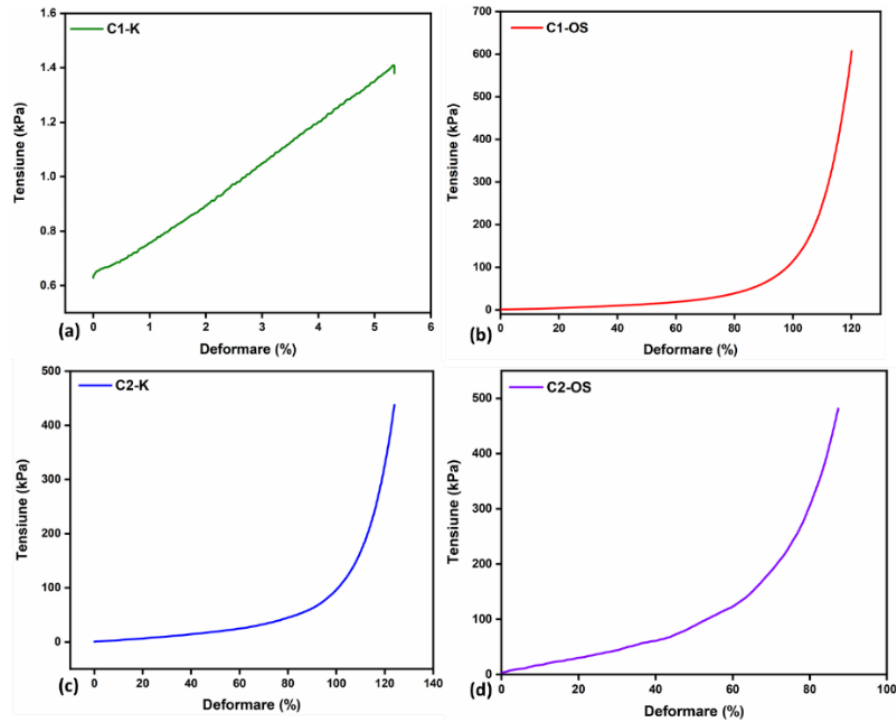
Gradele de gonflare (GG) pentru toate criostucturile compozite au fost testate la diferite valori ale pH-ului (4, 7 și 9), pentru a vedea comportamentul lor, deoarece în studiul anterior [244] s-a observat că la pH 5,5 criostucturile încep să se dezintegreze după numai 1 sau 2 ore. Fiecare probă (0,01 g) a fost pusă în contact cu 10 ml de soluție (pH 4, 7 sau 9) într-un tub Falcon cu o capacitate de 50 ml, la 220 rpm. GG ale acestor compozite macroporoase confirmă faptul că, dacă pH-ul este mărit, fiecare probă este capabilă să reziste pentru un timp mai îndelungat, dar cu consecința de a nu putea adsorbi o cantitate mai mare de apă. Mai mult decât atât, cu toate că timpul de testare a fost de 4 ore, probele testate la pH 9 prezintă valori mai mici ale GG. Probele pe bază de CSH au prezentat cele mai bune valori ale GG, în special C2-OS, pentru care s-a înregistrat o capacitatea maximă de adsorbție a apei. Ca și în studiile precedente, comportamentul probelor se datorează reticulării fizice ale criostucturilor.

**Tabelul 6.2.** Gradele de gonflare pentru criostucturi la diferite valori ale pH-ului (4,7 și 9)

Timp (min)	GG (g H <sub>2</sub> O/ g Criostuctură) pH=4				GG (g H <sub>2</sub> O/ g Criostuctură) pH=7				GG (g H <sub>2</sub> O/ g Criostuctură) pH=9			
	C1-K	C2-K	C1-OS	C2-OS	C1-K	C2-K	C1-OS	C2-OS	C1-K	C2-K	C1-OS	C2-OS
5	6,51	6,93	5,60	5,18	4,34	2,71	5,37	3,95	5,09	5,39	7,17	5,60
15	6,25	12,86	6,64	12,66	4,12	3,55	5,10	5,79	5,51	6,01	7,50	7,67
30	6,32	18,93	8,35	13,87	4,11	4,35	4,62	6,14	6,40	6,25	7,62	8,01
60	6,39	19,81	9,45	14,61	4,32	4,75	4,75	6,48	6,97	6,33	8,10	8,48
120	7,24	20,47	11,70	14,72	4,95	5,05	4,63	6,56	7,00	6,73	8,15	8,56
180	7,38	21,35	12,55	15,18	5,46	5,35	4,79	6,93	7,30	7,15	8,36	9,36
240	-	-	-	-	-	-	-	-	7,73	7,68	8,40	10,24

Toate probele au fost testate între diferite intervale de deformare, după cum se poate observa în **Figura 6.4**. Probele devin mai subțiri și se comprimă (proces de densificare) datorită forței aplicate (celulă de 50 N) asupra structurii lor macroporoase, dar nu se distrug complet după analiză. Din datele colectate, se poate concluziona că C1-K nu a necesitat o forță mare pentru ruperea structurii, spre deosebire de criostucturile C2-OS și C2-K. Deformația maximă pentru probele C2-K și C2-OS a fost mai mare (între 84-122%) în comparație cu C1-K, pentru care s-a înregistrat o deformare mai mică de 5,5% în momentul în care s-a produs fractura.



**Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor**

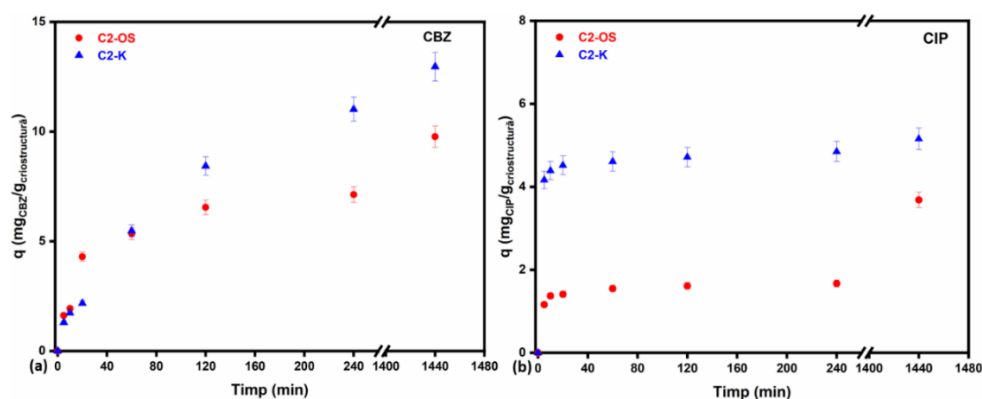
**Figura 6.4.** Compresiile criostrucurilor pe bază de C1 (C1-K (a), C1-OS (b)) și cele pe bază de C2 (C2-K (c), C2-OS (d))

Rezultatele sugerează că proba cu conținut de chitosan din carcasa creveților este un factor care contribuie la îmbunătățirea proprietăților mecanice, împreună cu faptul că OS duce la o omogenitate mai mare și, prin urmare, la o stabilitate mecanică îmbunătățită, indiferent de tipul de chitosan. Modulul Young prezintă următoarele valori, calculate din panta părții liniare inițiale a curbei (regiunea elastică): C1-K - 13 kPa; C1-OS - 40 kPa; C2-K - 33 kPa; C2-OS - 167 kPa. Rezultatele acestui studiu indică un interval de deformare de 85-120% pentru probele pe bază de chitosan comparativ cu alte studii (unde deformarea a fost de maxim 85%) [268].

**Evaluarea capacității de retenție a celor două serii de criostrucuri pentru CBZ și CIP**

Deoarece s-a demonstrat că sistemele pe bază de chitosan comercial (CC) nu erau foarte stabile, s-a evaluat procesul cinetic doar pentru probele C2-K și C2-OS. Au fost efectuate mai multe experimente pentru a studia influența timpului asupra capacității de retenție a criostrucurilor compozite pentru cele două medicamente CIP și CBZ, la  $\text{pH } 6,0 \pm 0,5$ . După cum se poate observa în **Figura 6.5.** și în **Tabelul 6.3.**, capacitatea maximă de adsorbție după 24 h a C2-K pentru CBZ și CIP, a fost de 12,95 mg/g și, respectiv, 5,16 mg/g, în comparație cu C2-OS, care a înregistrat 9,77 mg/g și 3,69 mg/g ale acelorași medicamente. Așa cum este rezumat și în **Tabelul 6.3**, randamentele maxime au fost înregistrate după 24 h pentru C2-K, până la 86,38% CBZ și 85,94% CIP, în comparație cu C2-OS, care a reușit să rețină doar 65,11% CBZ și 61,63% CIP.

*Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor*



**Figura 6.5.** Capacitatea de adsorbție pentru seriile de criestructuri asupra două medicamente **CBZ (a)** și **CIP (b)** aplicând o eroare standard de 5%.

**Tabelul 6.3.** Capacitățile de adsorbție asupra CBZ/CIP și randamentul de retenție pentru fiecare medicament

Timp (min)	CBZ				CIP			
	$q$ (mg/g <sub>criostructură</sub> )		Randament (%)		$q$ (mg/g <sub>criostructură</sub> )		Randament (%)	
	C2-K	C2-OS	C2-K	C2-OS	C2-K	C2-OS	C2-K	C2-OS
5	1,30	1,62	8,66	10,79	4,14	1,16	69,40	19,36
15	1,73	1,94	11,56	12,93	4,39	1,31	73,13	22,85
30	2,18	4,30	14,52	28,67	4,52	1,41	75,29	23,55
60	5,48	5,35	36,51	35,65	4,61	1,55	76,82	25,82
120	8,42	6,55	56,17	43,66	4,71	1,61	78,58	26,89
240	11,01	7,12	73,43	47,49	4,85	1,67	80,80	27,84
1440	12,95	9,77	86,36	65,11	5,16	3,69	85,94	61,43

Comportamentul de adsorbție pentru CBZ și CIP a fost descris de modele cinetice: modelele cinetice de pseudo ordinul I și II, difuzia intraparticulă și Elovich. Graficele se pot observa în **Figurile 6.7., 6.8, 6.9., 6.10.,** pentru CBZ și pentru CIP, iar parametrii în **Tabelul 6.4.**

Modelul de difuzie intraparticulă poate fi aplicat pentru materiale poroase, precum cele obținute în acest studiu, în care echilibrul este atins în porii materialului prin mecanisme de difuzie [269]. Cu toate acestea, se pare că mai multe procese influențează echilibrul de adsorbție, cum ar fi chemosorbția. Motiv pentru care modelul cinetic Elovich a fost, de asemenea, corelat cu datele obținute. Acest model este potrivit pentru sistemele cu suprafețe adsorbante eterogene, în special pentru a dovedi că a avut loc adsorbția chimică (chemosorbția) [270]. În acest caz, se poate observa că modelul Elovich este mai potrivit pentru adsorbția CBZ, dar tot nu descrie foarte bine comportamentul de adsorbție, în special pentru CIP. Prin urmare, cel mai potrivit model pentru acest mecanism pare a fi modelul cinetic de pseudo-ordin II, care susține că principalul factor limitativ al procesului de adsorbție este reprezentat de chemosorbție și, astfel, viteza de adsorbție este influențată de capacitatea de adsorbție și nu de concentrația

**Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor**

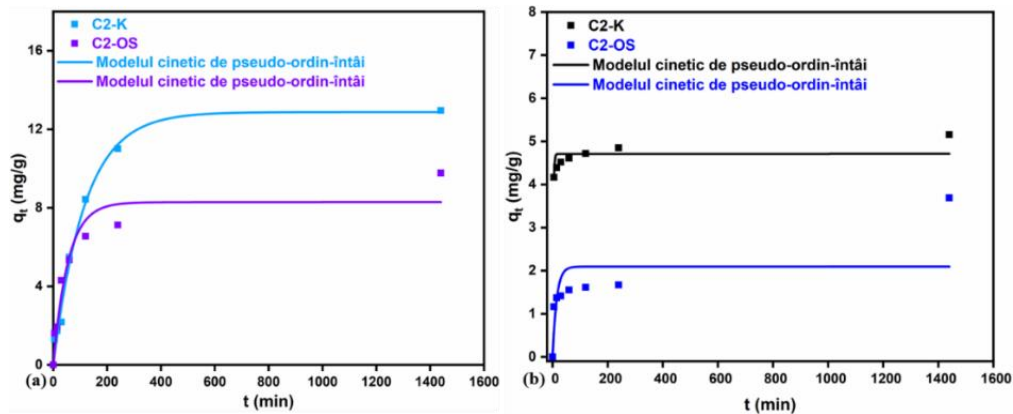
inițială [271]. Rezultatele indică faptul că cele două medicamente au fost adsorbite pe suprafața și în porii materialelor compozite.

Prin urmare, pentru adsorbția CBZ, acuratețea modelelor cinetice a fost următoarea: (i) modelul cinetic de pseudo-ordin II > modelul de difuzie intraparticulată > Elovich > modelul cinetic de pseudo-ordin I pentru proba C2-K și (ii) modelul cinetic de pseudo-ordin II > Elovich > modelul de difuzie intraparticulată > modelul pseudo-cinetic de ordin I pentru sistemul C2-OS. În timp ce pentru adsorbția CIP, secvența adecvată a fost: (i) modelul cinetic de pseudo-ordin II > Elovich > modelul de difuzie intraparticulată > modelul cinetic de pseudo-ordin I pentru sistemul C2-K și (ii) modelul cinetic de pseudo-ordin II > modelul de difuzie intraparticulată > Elovich > modelul cinetic de pseudo-ordin I pentru sistemul C2-OS.

Conform literaturii s-a demonstrat de asemenea că cele mai bune regresii au fost obținute cu ajutorul modelului cinetic de pseudo-ordin II pentru CIP [272] și CBZ [273,274].

**Tabelul 6.4.** Parametrii modelelor cinetice pentru CBZ și CIP

Model cinetic	Parametri cinetici	CBZ		CIP	
		C2-K	C2-OS	C2-K	C2-OS
pseudo-ordin I	$K(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	$8,50 \times 10^{-3}$	$18,00 \times 10^{-3}$	$430,00 \times 10^{-3}$	$68,00 \times 10^{-3}$
	$q_e\ (mg/g)$	12,95	9,76	5,15	3,68
	$R^2$	0,992	0,927	0,980	0,490
pseudo-ordin II	$K_2(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	$93,0 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$	17,17	36,35
	$q_e\ (mg/g)$	12,95	9,76	5,15	3,68
	$R^2$	0,995	0,998	0,999	0,984
difuzie intraparticulată	$K_p(g\ mg^{-1}\ min^{-1/2})$	0,33	0,21	0,02	0,07
	$C(mg/g)$	2,16	2,73	4,34	0,96
	$R^2$	0,752	0,789	0,833	0,959
Elovich	$\alpha\ (mg\ g^{-1}\ min^{-1})$	0,42	0,68	6,16	2,72
	$\beta\ (g/mg)$	-3,42	-0,74	3,96	0,28
	$R^2$	0,949	0,979	0,980	0,703



**Figura 6.7.** Regresia non-lineară pentru modelul cinetic de pseudo-ordin I pentru **CBZ (a)** și **CIP (b)**.

Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor noi agenți de tratare a apelor

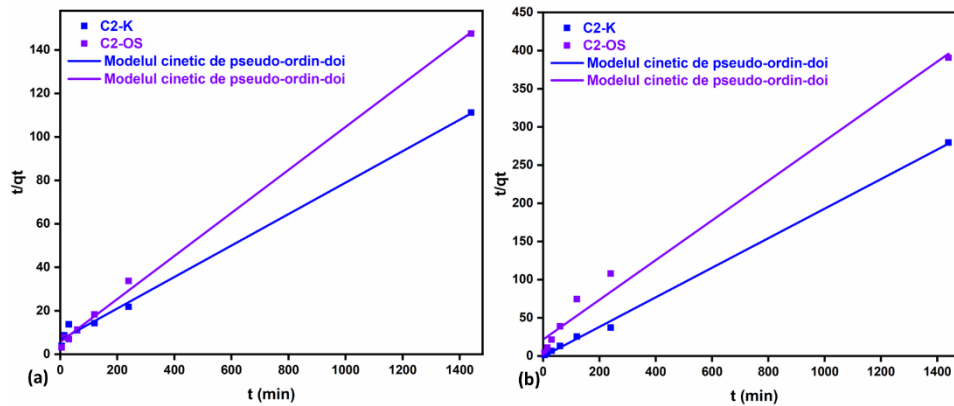


Figura 6.8. Regresia non-liniară pentru modelul cinetic de pseudo-ordin II pentru CBZ (a) și CIP (b).

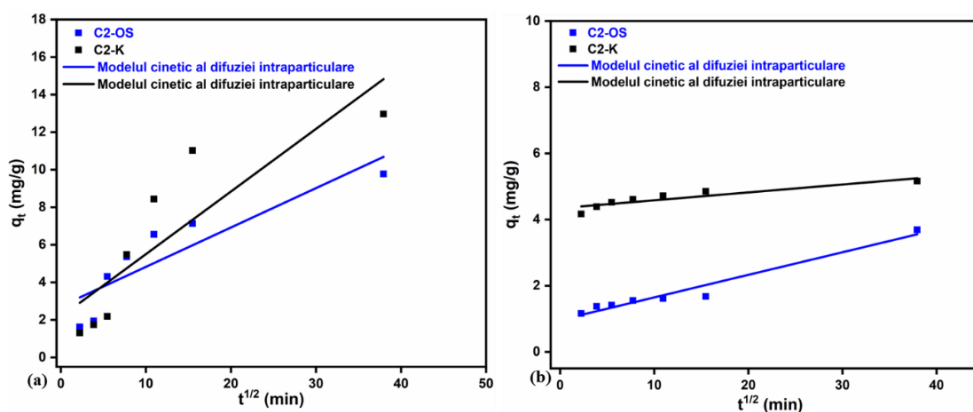


Figura 6.9. Regresia liniară pentru modelul cinetic al difuziei intraparticule pentru CBZ (a) și CIP (b)

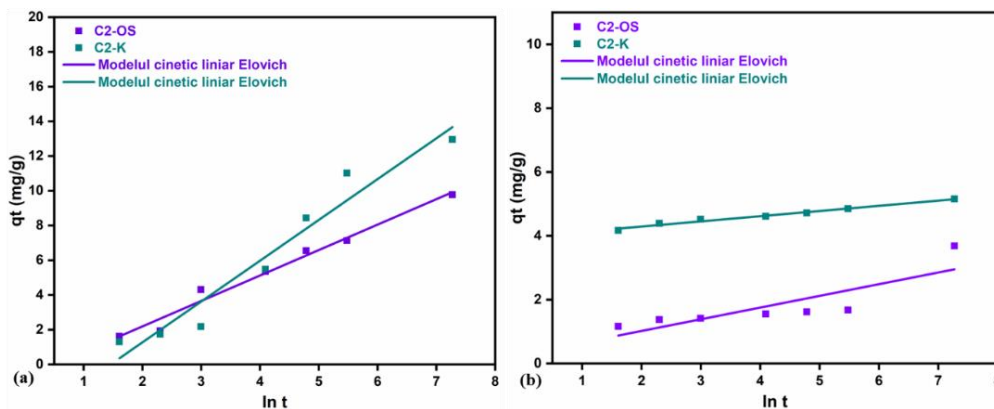


Figura 6.10. Regresia liniară pentru modelul cinetic Elovich pentru CBZ și CIP

Este important de menționat, că prin schimbarea materialului de armare-K-MAPTS cu un silicat sintetic-OS s-au obținut unele îmbunătățiri ale stabilității mecanice a criostrucurilor pe bază de chitosan reticulat fizic, dar cu o pierdere evidentă a capacității de retenție a medicamentelor. Cu toate acestea, rezultatele în ambele cazuri sunt promițătoare în comparație cu alte studii, deoarece materialele compozite obținute sunt eficiente în îndepărtarea CBZ sau CIP din soluții apoase (15 mg/L CBZ și 6 mg/L CIP) în comparație cu alte studii [275-276].

## **CONCLUZII GENERALE**

Lucrarea de doctorat „*Valorificarea chitosanului din surse marine pentru obținerea unor agenți de tratare a apelor*” și-a propus, pornind de la studiul literaturii de specialitate, sinteza și caracterizarea unor noi tipuri de materiale performante, sub formă de criestructuri pe bază de polimeri naturali și silicați, pentru retenția de medicamente din apele poluate. Fiecare tip de material a fost caracterizat din punct de vedere structural, morfologic și termic, iar experimentele de adsorbție și cinetica au demonstrat aplicabilitatea acestora.

Rezultatele obținute converg către formularea următoarelor concluzii generale:

În *capitolul 4*, au fost obținute noi materiale și anume pseudo-criogeluri imprimantate molecular pentru retenția medicamentelor, folosind polimeri naturali. Chitosanul comercial și bioceluloza au fost utilizați în calitate de precursori, iar antibioticul PG a fost selectat ca moleculă țintă. Tehnicile de caracterizare au confirmat imprimantarea PG în structura pseudo-criogelurilor MIP. Probele MIP au reținut de până la 2 ori mai multă PG decât cele raportate în alte studii. Cel mai bun rezultat a fost obținut pentru pseudo-criogelul MIP pe bază de bioceluloză și chitosan preparat în laborator, cu un IF=1,24 după 5 minute de contact. Procesul de adsorbție a fost confirmat prin modelul cinetic de pseudo-ordin II.

În *capitolul 5*, au fost preparate criestructuri hibride pentru retenția antibioticelor folosind polimeri naturali și argile. Au fost utilizate trei tipuri de chitosan (CC, CCH, CSH), împreună cu BC și K-MAPTS, pentru îmbunătățirea proprietăților materialelor. Tehnicile de caracterizare au confirmat capacitatea de retenție a aprobelelor pentru PG. Probele pe bază de CSH și K-MAPTS au avut o capacitatea de retenție de 10,742 mg de PG/g criestructură după doar 60 de minute. Cinetica a evidențiat un mecanism de adsorbție a PG folosind un model cinetic de pseudo ordin II pentru toate criestructurile analizate. Stabilitatea probelor este influențată de pH-ul soluțiilor, acestea rezistând până la 24 de ore la un pH apropiat de 6,5. Rezultatele confirmă că materialele pe bază de chitosan și caolin modificat sunt eficiente în retenția PG, având potențial semnificativ pentru aplicarea lor în tratarea apelor reziduale.

În *capitolul 6* s-au dezvoltat criestructuri compozite pe bază de chitosan pentru retenția de CBZ și CIP. Utilizarea unui silicat sintetic în locul lui K-MAPTS a îmbunătățit rezistența mecanică și rezistența în apă a criestructurilor. Tehnicile de caracterizare au confirmat încorporarea silicaților în criestructuri. Testele de compresie au confirmat comportamentul îmbunătățit. Proba C2-K a adsorbit cantități mari de CBZ și CIP, cu randamente de 86,38% și, 85,94%. Modelul cinetic de pseudo-ordin II a fost cel mai potrivit, indicând o contribuție majoră a chemosorbției asupra procesului global de adsorbție atât pentru CBZ cât și pentru CIP.

## REFERINȚE

207. Sadeghi, M.; Moradian, M.; Tayebi, H.-A.; Mirabi, *Chemosphere* **2023**, *311*, 136887..
245. Ho, Y.S.; McKay, G., *Chemical Engineering Journal* **1998**, *70*, 115–124.
246. ALothman, Z.A., *Materials* **2012**, *5*, 2874–2902.
249. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W., *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069.
250. Neblea, I.E.; Chiriac, A.-L.; Zaharia, A.; Sarbu, A.; Teodorescu, M.; Miron, A.; Paruch, L.; Paruch, A.M.; Olaru, A.G.; Iordache, T.-V, *Polymers* **2023**, *15*, 1091.
253. Wang, F.-X.; Prokes, I.; Song, L.; Shi, H.; Sadler, P.J. *J Biol Inorg Chem* **2022**, *27*, 695–704.
258. Plazinski, W.; Dziuba, J.; Rudzinski, W., *Adsorption* **2013**, *19*, 1055–1064.
264. Dinu, M.V.; Humelnicu, I.; Ghiorghita, C.A.; Humelnicu, D. *Gels* **2022**, *8*, 221.
265. Biswas, S.; Rashid, T.U.; Mallik, A.K.; Islam, M.M.; Khan, M.N.; Haque, P.; Khan, M.; Rahman, M.M., *International Journal of Polymer Science* **2017**, *2017*, e6472131.
266. Dey, S.C.; Al-Amin, M.; Rashid, T.U.; Ashaduzzaman, M.; Md Shamsuddin, S., *ILCPA* **2016**, *68*, 1–9.
269. Wang, J.; Guo, X., *Chemosphere* **2022**, *309*, 136732.
270. Nezhadali, A.; Koushali, S.E.; Divsar, F., *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 105648.
271. Agbovi, H.K.; Wilson, L.D. Ed.; Elsevier, 2021; pp. 1–51 ISBN 978-0-12-820541-9.
272. Zhang, C.-L.; Qiao, G.-L.; Zhao, F.; Wang, Y. *Journal of Molecular Liquids* **2011**, *163*, 53–56.
273. Adeyanju, C.A.; Ogunniyi, S.; Selvasembian, R.; Oniye, M.M.; Ajala, O.J.; Adeniyi, A.G.; Igwegbe, C.A.; Ighalo, J.O., *ChemBioEng Reviews* **2022**, *9*, 231–247.
274. Jemutai-Kimosop, S.; Orata, F.; Shikuku, V.O.; Okello, V.A.; Getenga, Z.M. *Environmental Research* **2020**, *180*, 108898.
275. Al-Ghoul, N.E.; Albarghouti, G.A.; Qandeel, R.G., *Environ Monit Assess* **2023**, *195*, 821.
276. Ajduković, M.; Stevanović, G.; Marinović, S.; Mojović, Z.; Banković, P.; Radulović, K.; Jović-Jovičić, N., *Water* **2023**, *15*, 2608.