UNIVERSITATEA POLITEHNICA
DIN BUCUREȘTI
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Departamentul de Bioresurse și Știința Polimerilor

ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Progrese în domeniul nanomaterialelor pe bază de celuloză: de la producere la funcționalizare pentru materiale compozite îmbunătățite (Rezumatul Tezei)

Doctorand: **Faik Bolat**

Conducător de doctorat: **Prof. Dr. Ing. Horia IOVU**

DOCTORAL COMMITTEE

Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Horia IOVU	from	University „Politehnica”of Bucharest
Membru	Prof. Dr. Ing Catalin ZAHARIA	from	University „Politehnica”of Bucharest
Membru	Conf.Dr. Ing. Celina DAMIA	from	University „Politehnica”of Bucharest
Membru	Conf.Dr. Ing. Iuliana BIRU	from	University „Politehnica”of Bucharest
Membru	CS I .Dr. Ing. Verona IORDACHE	from	INCDCP-ICECHIM

Bucharest, 2025

Contents

Mulțumiri 3
Capitolul 1 4
Introducere General 4
Originalitatea și Obiectivele Tezei de Doctorat 5
CAPITOLUL 2 6
2.1. Obiectivele studiului de cercetare 6
2.10. Rezultate 8
2.10.1. Caracteristicile hidrodinamice și potențialul zeta ale probelor de CNC investigate 8
2.10.2. Analiza FTIR 9
2.10.3. Spectroscopie Raman 11
2.10.4. XRD 12
2.10.5. Microscopie Electronică de Baleiaj (SEM) 13
2.10.6. TGA Analysis 15
2.10.7. Analiza DSC 16
2.11. Concluziile primului studiu 17
CAPITOLUL 3 17
Modificarea CNC-urilor cu acid acrilic și furfurilamină prin reacții Diels-Alder și adiție Michael 17
3.1. Obiectivele studiului de cercetare 17
3.1.2. **Modificarea chimică a CNC-urilor cu acid acrilic (CNC-AA) și reacția CNC-AA cu furfurilamină** 17
3.7. Rezultate și discuții 19
3.7.3. Spectrometrie în Infraroșu cu Transformata Fourier (FT-IR) 19
3.7.4. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 20
3.7.5. Analiza termogravimetrică (TGA) 22
3.7.6. Calorimetrie diferențială de scanare (DSC) 23
3.7.7. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) 24
3.8. Concluziile celui de-al doilea studiu: 25
CAPITOLUL 4 26
4.1. Obiectivele studiului de cercetare 26
4.6.1. Grefarea MDI pe suprafața CN 26
4.6.2. Grefarea CN-MDI terminat cu NCO cu ulei de ricin 27
4.6.3. Sinteza nanocompozitelor pe bază de PLA-CNC 27

4.8. Rezultate și Discuții 29
4.8.1. Analiza FTIR a probelor de CNC și CNC modificate 29
4.8.2. Analiza XPS a probelor de CNC și CNC modificate 30
4.8.3. Analiza DSC a probelor de CNC și CNC modificate 31
4.8.4. TGA a probelor de CNC și CNC modificate 33
4.8.5. Analiza unghiului de contact (CA) a probelor de CNC și CNC modificate 34
4.8.6. Analiza SEM a probelor de CNC și CNC modificate 34
4.8.7. FTIR Analysis of CNC- PLA Nanocomposites 35
4.8.8. Analiza DSC a nanocompozitelor CNC-PLA 36
4.8.9. TGA a Nanocompozitelor CNC-PLA 37
4.8.10. Teste Mecanice ale Nanocompozitelor PLA-CNC 40
4.8.11. Analiza unghiului de contact (CA) a nanocompozitelor PLA-CNC 41
4.8.12. Analiza SEM a Nanocompozitelor PLA-CNC 42
4.9. Concluzii 43
CONCLUZII GENERALE 43
REFERINȚE SELECTIVE 44
Publicații științifice 45

Mulțumiri

Sunt profund recunoscător membrilor comisiei mele, Prof. Dr. Ing. Cătălin ZAHARIA, Conf. Dr. Ing. Celina-Maria DAMIAN, Lect. Dr. Ing. Elena Iuliana BÎRU, pentru că au acceptat să evalueze lucrarea mea de doctorat. Mulțumiri speciale Prof. Dr. Horia IOVU pentru rolul de președinte al comisiei. Apreciez în mod deosebit observațiile, feedback-ul constructiv și discuțiile legate de manuscrisul și susținerea mea publică.
Doresc să îi mulțumesc conducătorului meu de doctorat, Prof. Dr. Horia IOVU, pentru răbdarea, sprijinul și îndrumarea acordate pe parcursul studiilor doctorale. Observațiile, sfaturile și entuziasmul său remarcabil mi-au lăsat o impresie deosebită. De asemenea, doresc să le mulțumesc dnei Dr. Elena Iuliana BÎRU, dnei Dr. Jana GHITMAN, dlui Dr. Eugeniu VASILE și dnei Dr. Anamaria ZAHARIA pentru ajutorul constant în realizarea experimentelor și analiza rezultatelor. Doresc să îi mulțumesc în mod special colegei mele, Mădălina Ioana NECOLAU, care m-a sprijinit și m-a ajutat în desfășurarea experimentelor și în analiza rezultatelor; fără contribuția ei nu aș fi putut finaliza această teză.Îi mulțumesc, de asemenea, prietenului și colegului meu, Kadir DUMAN, pentru că a fost mereu alături de mine, oferindu-mi sprijin și sfaturi.
Recunoștința mea sinceră se îndreaptă și către toți colegii și prietenii din departamentele de Materiale și Chimie, pentru ajutorul acordat atât în laborator, cât și în afara acestuia. Aduc mulțumiri și Universității Politehnica din București pentru punerea la dispoziție a materiilor prime și substanțelor chimice necesare experimentelor mele.

Capitolul 1

Introducere General

Nanomaterialele pe bază de celuloză au apărut ca fiind cele mai promițătoare materiale în cercetarea modernă datorită cererii tot mai mari pentru materiale durabile și cu performanțe ridicate. CNM-urile includ nanocristalele de celuloză (CNC) și nanofibrilele de celuloză (CNF), obținute din resurse regenerabile precum fibre vegetale și reziduuri agricole. Bumbacul reprezintă o materie primă promițătoare pentru extracția nanocelulozei datorită purității ridicate și abundenței sale. Procedurile de pretratare, cum ar fi albirea fibrelor de bumbac cu peroxid de hidrogen (H_2O_2) sau hipoclorit de sodiu (NaClO), sunt de obicei realizate pentru a elimina lignina și hemiceluloza, crescând astfel puritatea și cristalinătatea celulozei. În acest sens, nanomateriale cu rezistență mecanică remarcabilă, stabilitate termică și suprafață specifică mare pot fi obținute prin combinarea corespunzătoare a diferitelor metode chimice, enzimatice și mecanice de hidroliză [C-1, 4,9,13]. Deși se acordă o importanță deosebită tehnicilor de extracție pentru obținerea unei nanoceluloze de înaltă calitate, funcționalizarea ulterioară a acesteia este singura modalitate de a-i valorifica întregul potențial pentru aplicații avansate.

Natura hidrofilă a nanocelulozei împiedică integrarea perfectă cu matricile polimerice nepolare, ceea ce duce, de obicei, la o dispersie slabă și, implicit, la performanțe reduse în sistemele hidrofobe. Funcționalizarea de suprafață a CNC-urilor a fost, așadar, recunoscută ca o abordare foarte importantă pentru obținerea unei compatibilități mai bune, a unei aderențe interfațiale superioare și pentru ajustarea proprietăților în vederea satisfacerii cerințelor unei anumite aplicații. CNC-urile funcționalizate prezintă un potențial ridicat pentru compozite biodegradabile, aplicații în materiale ușoare și soluții avansate de ambalare, datorită proprietăților lor rezultate în ceea ce privește performanțele mecanice și termice [C3/10,11]. Prezenta cercetare își propune să dezvolte funcționalitățile CNC-urilor pentru crearea de materiale de nouă generație cu proprietăți specifice și personalizate. Urmărind acest obiectiv, o strategie inovatoare de grefare va implica modificarea chimică a suprafeței CNC-ului cu acid acrilic printr-o reacție Diels-Alder/Michael de adiție, utilizând furfurilamină. Grupările chimice introduse prin astfel de reacții îmbunătățesc dispersibilitatea CNC-urilor în matrici hidrofobe, precum PLA, și conduc, în general, la performanțe îmbunătățite ale acestor compozite. Această tehnică nu va oferi doar căi sustenabile pentru modificarea nanocelulozei, ci va contribui și la reducerea impactului asupra mediului generat de tratamentele chimice convenționale aplicate acestui biomaterial [C-3/14,15].

Lucrarea se bazează pe funcționalizarea CNC-urilor prin investigarea incorporării acestora în compozite pe bază de PLA, utilizând atât metoda turnării din soluție, cât și metoda emulsiei Pickering. Aceste metode sunt aplicate pentru a obține o dispersie corespunzătoare și o legătură interfațială puternică, unde emulsionarea de tip Pickering îmbunătățește semnificativ rezistența la tracțiune, cristalinătatea și performanța generală a acestor materiale. Aceste compozite biodegradabile oferă o alternativă ecologică pentru aplicații precum ambalajele, printre altele, care se bazează pe rezistența mecanică, dar și pe respectarea cerințelor de mediu [C-4/36,53,74].

Structura prezentei teze reflectă abordarea complexă adoptată pentru a avansa domeniul nanocelulozei. Capitolul 1 oferă o trecere în revistă detaliată a literaturii, evidențiind provocările și oportunitățile în producerea, funcționalizarea și aplicarea nanocelulozei. Capitolul 2 prezintă extracția CNC-urilor din bumbac prin metode de hidroliză optimizate, oferind baza pentru modificarea suprafeței.

Capitolul 3 descrie căile de funcționalizare chimică, prin grefarea acidului acrilic urmată de reacția furfurilaminei în reacții de tip Diels-Alder și adiție Michael. Capitolul 4 evaluează fabricarea și performanța compozitelor pe bază de PLA armate cu CNC, comparând diferite tehnici de procesare pentru a identifica cele mai eficiente abordări. În final, Capitolul 5 rezumă rezultatele obținute și evidențiază direcțiile viitoare pentru extinderea acestor inovații la scară industrială.

Prezenta lucrare va umple golurile existente în proiectarea materialelor sustenabile prin funcționalizarea și aplicarea nanocelulozei, deschizând astfel calea utilizării resurselor regenerabile pentru tehnologii avansate ale compozitelor. Perspectivele prezentate aici depășesc simpla înțelegere a tehnicilor de modificare de suprafață, deschizând noi posibilități pentru crearea unor materiale ecologice, cu performanțe ridicate, adaptate pentru a răspunde diverselor nevoi industriale.

Originalitatea și Obiectivele Tezei de Doctorat

Această teză doctorală reprezintă o cercetare nouă și de amploare privind funcționalizarea CNC-urilor și includerea acestora în materiale compozite polimerice biodegradabile. Originalitatea lucrării prezentate în această teză se regăsește în următoarele aspecte:

- **Metode de pretratare sustenabile**

Această cercetare compară metodele convenționale de albire (utilizând peroxid de hidrogen, H_2O_2) cu alternative mai prietenoase cu mediul (cum ar fi hipocloritul de sodiu, NaClO) pentru a evalua modul în care aceste metode influențează calitatea și proprietățile nanocristalelor de celuloză (CNC) extrase. Se acordă, de asemenea, o atenție deosebită hidrolizei enzimatice ca alternativă mai ecologică, evidențiind abordarea sustenabilă adoptată în acest studiu. În plus, este explorat un sistem combinat de metode chimice, enzimatice și mecanice pentru a îmbunătăți extracția CNC-urilor din fibrele de bumbac.

- **Tehnici inovatoare de funcționalizare**

Au fost utilizate reacții chimice inovatoare pentru modificarea suprafeței CNC-urilor, incluzând grefarea acidului acrilic urmată de reacții de tip Diels-Alder și adiție Michael folosind furfurilamină. Aceste metode introduc grupări funcționale țintite care îmbunătățesc compatibilitatea CNC-urilor cu matricile polimerice hidrofobe, precum polilactic acid (PLA), menținând în același timp sustenabilitatea mediului. CNC-urile funcționalizate au fost caracterizate din punct de vedere chimic, termic și morfologic, oferind perspective asupra eficacității modificării.

- **Fabricarea avansată a compozitelor**

Această cercetare investighează două tehnici pentru încorporarea CNC-urilor funcționalizate în compozitele pe bază de PLA: turnarea din soluție (solvent casting) și emulsia Pickering. Obiectivul este de a îmbunătăți dispersia și legătura interfațială, sporind în final proprietățile mecanice și termice ale compozitelor rezultate. Aceste metode oferă perspective esențiale pentru obținerea unor materiale compozite superioare, cu proprietăți ecologice îmbunătățite.

- **Inovație orientată spre aplicații**

Studiul abordează provocarea integrării CNC-urilor hidrofile în sisteme polimerice nepolare și propune soluții scalabile, relevante din punct de vedere industrial, în special pentru ambalaje biodegradabile și materiale cu performanțe ridicate. Prin combinarea strategiilor avansate de funcționalizare cu principiile chimiei verzi și metodologiilor orientate spre aplicații, această lucrare extinde granițele cercetării în domeniul nanocelulozei.

Obiectivul principal al acestei teze de doctorat este de a proiecta CNC-uri funcționalizate și de a le integra în compozite polimerice pentru a crea materiale sustenabile cu performanțe ridicate. Cercetarea evaluează proprietățile mecanice, termice și de cristalinătate ale compozitelor CNC-PLA în raport cu metodele de funcționalizare și fabricare utilizate. Studiul explorează, de asemenea, viabilitatea ecologică a acestor materiale, în special pentru aplicații în ambalaje biodegradabile.

CAPITOLUL 2

Un studiu comparativ asupra impactului metodei de albire asupra producerii și caracterizării celulozei nanocristaline de origine bumbac prin hidroliză acidă și enzimatică

2.1. Obiectivele studiului de cercetare

Obiectivul principal al acestui studiu este extracția materialelor de nanoceluloză (nanocristale de celuloză sau nanofibrile) din bumbac comercial, utilizând două procese distincte de albire (H_2O_2 și NaOCl) cu alcalin (4% pondere în greutate NaOH), urmate de tratamente acide (H_2SO_4 și HCl) și hidroliză enzimatică. Aspectul inovator al acestei cercetări constă în compararea metodei tradiționale de albire cu NaOCl cu metoda de pretratare mai prietenoasă cu mediul folosind H_2O_2, pentru a înțelege modul în care diferitele tipuri de pretratări și metode de albire influențează proprietățile fizice și mecanice ale CNC-urilor sau CNF-urilor extrase, cu aplicații comerciale potențiale.

Pretratarea fibrelor de bumbac:

- **Curățare:** Fibrele de bumbac au fost curățate cu apă distilată (raport 1:10 bumbac:apă) și uscate la 50°C timp de 24 de ore.
- **Delignificare:** Fibrele au fost tratate cu un amestec 2:1 de toluen și etanol timp de 24 de ore pentru a îndepărta lignina.
- **Îndepărtarea impurităților:** Probe au fost spălate cu etanol 95% pondere în greutate, apoi încălzite la 80°C timp de 3 ore.
- **Metode de albire:**
    - **Metoda 1:** Fibrele au fost albit cu 20% H_2O_2 și 4% NaOH la 80°C timp de 4 ore.
    - **Metoda 2:** Fibrele au fost albit cu 16% NaOCl și 4% NaOH la 80°C timp de 4 ore.

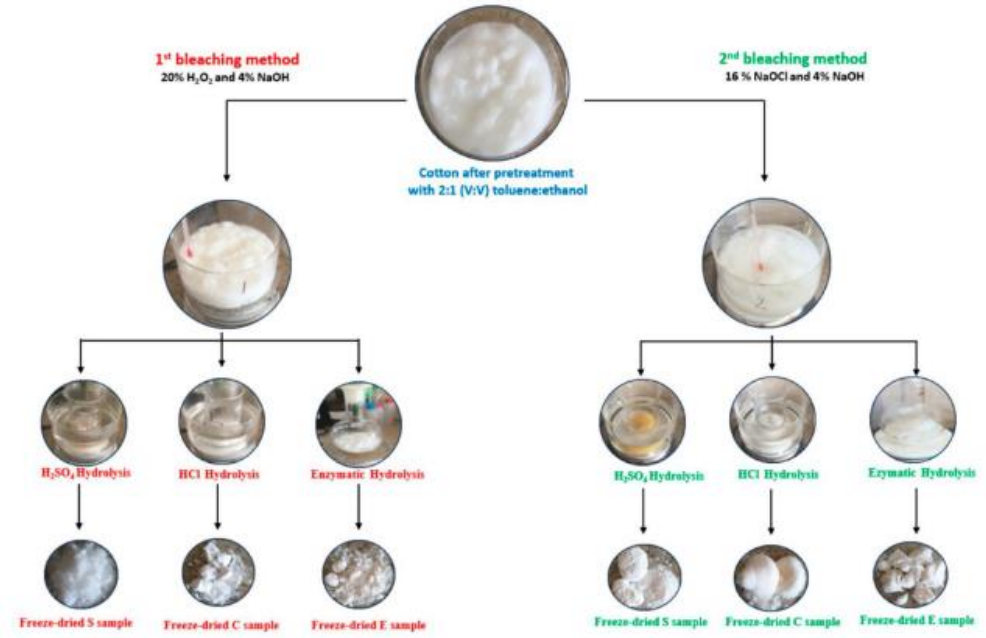
2. Extracția particulelor de nanoceluloză:

Metode de hidroliză acidă:

1. **Hidroliza cu H_2SO_4:**
    - Bumbacul pretratat (2 g) a fost amestecat cu soluții de H_2SO_4 de 60%, 50% sau 40% pondere în greutate (raport 1:50) și agitat pentru durate diferite (10, 20 și 30 minute) la 70°C.
    - Hidroliza a fost oprită prin diluarea cu 1 L de apă deionizată.
    - Au fost colectate șase probe, în funcție de metoda de albire și condițiile de hidroliză.
2. **Hidroliza cu HCl:**
    - Bumbacul pretratat (2 g) a fost tratat cu soluții de HCl de 10%, 15% sau 20% pondere în greutate și agitat timp de 20, 40 sau 60 minute la 75°C.
    - Procesul a urmat aceiași pași ca la hidroliza cu H_2SO_4, rezultând șase probe.
    - **Neutralizare:** După hidroliza acidă, reziduul a fost neutralizat cu 5% amoniac sau 10% acid acetic, spălat până la pH neutru, centrifugat și liofilizat. CNC-ul final a prezentat o structură tip fulg cu unele particule fibrilare.

Metoda de hidroliză enzimatică:

- **Pregătirea probelor**: 1 g de fibre pretratate a fost suspendat în 100 mL tampon de citrat de sodiu (pH 4,0) și agitat la 50°C timp de 30 de minute.
- **Tratamentul enzimatic:** Au fost adăugate amestecuri de xilază (290.000 U/g) și celulază (500.000 U/g) în cantități variabile și incubate la 50°C timp de 24 de ore.
- **Oprirea reacției:** Reacția a fost oprită prin încălzire la 96°C timp de 15 minute.
- **Variante de probe:** Au fost colectate șase probe, în funcție de concentrația enzimelor și metoda de pretratare.



2.10. Rezultate

2.10.1. Caracteristicile hidrodinamice și potențialul zeta ale probelor de CNC investigate

Stabilitatea dispersiei de CNC este determinată de potențialul zeta sau diferența de potențial la nivelul planului de forfecare al particulelor coloidale. O valoare ridicată a potențialului zeta, peste ±30 mV, reflectă o bună stabilitate datorită respingerii electrostatice, în timp ce o valoare scăzută conduce la agregarea particulelor. Hidroliza cu acid sulfuric a conferit cea mai mare stabilitate, variind între −42 mV și −32,8 mV, datorită grupărilor sulfat. În contrast, hidroliza cu HCl a dus la o stabilitate mai redusă, între −20,2 și −20,3 mV, din cauza numărului mai mic de sarcini de suprafață. Hidroliza enzimatică a prezentat o stabilitate moderată, variind între −26,4 și −25,4 mV, îmbunătățită de ionii de citrat.

Table 4. Stabilitatea coloidelor se bazează pe valoarea potențialului zeta

Potențial Zeta (mV)	Comportamentul stabilității
0 to ±5	Coagulare rapidă
±10 to ±30	Instabilitate incipientă
±30 to ±40	Stabilitate moderată
±40 to ±60	Stabilitate bună
>61	Stabilitate excelentă

Dimensiunile particulelor în această lucrare au variat între 77 nm (hidroliza cu H_2SO_4) și 539 nm, particulele mai mici fiind asociate cu concentrații mai mari de acid și metode eficiente de albire. Probele hidrolizate cu acid sulfuric (1S1 și 2S1) au dezvoltat suspensii stabile și omogene pe parcursul testului de peste 72 de ore, în timp ce sedimentarea a avut loc pentru toate probele supuse hidrolizei enzimatice, datorită dimensiunii mai mari a particulelor și, implicit, potențialului zeta mai scăzut. Aceste rezultate subliniază efectele majore ale metodelor de hidroliză și ale potențialului zeta asupra stabilității dispersiei CNC și a dimensiunii particulelor.

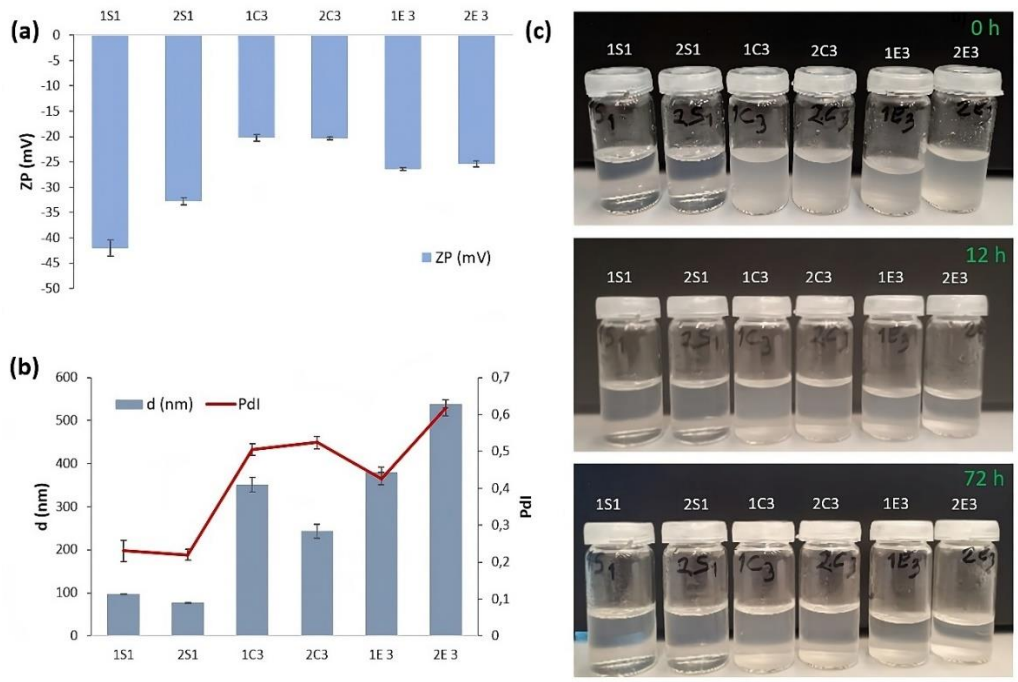


Figure 2.6. (a) Potențialul zeta pentru CNC-urile extrase într-o dispersie de 0,1% pondere în greutate; (b) diametrul mediu și PdI și (c) fotografii ale stabilității aparente a tuturor probelor investigate după 72 de ore.

2.10.2. Analiza FTIR

FTIR a fost utilizat pentru a examina structura chimică a probelor de CNC sintetizate și a bumbacului brut, iar spectrele corespunzătoare sunt prezentate în Figura 2.7.

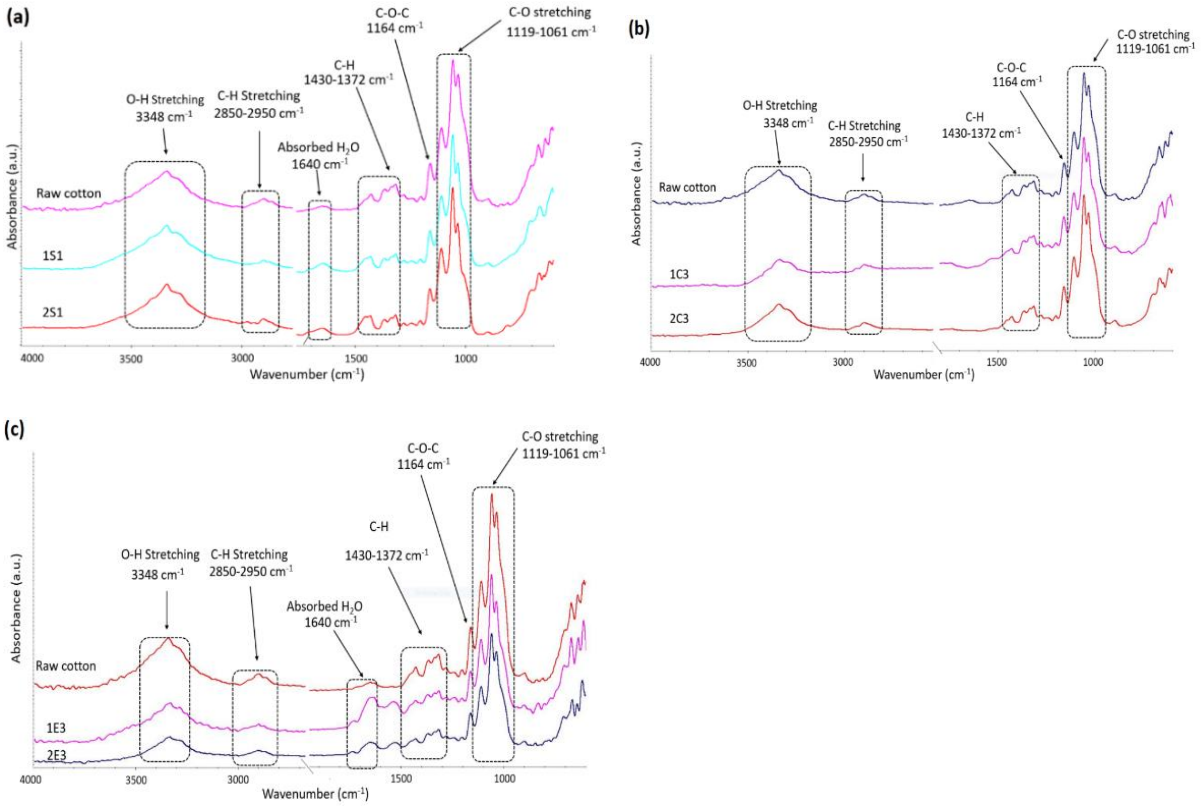


Figura 2.7. Spectre FTIR ale probelor de CNC obținute prin (a) hidroliză cu H_2SO_4; (b) HCl și (c) hidroliză enzimatică, împreună cu bumbacul brut.

Vârfurile de absorbție ale probelor de CNC pot fi observate în spectrele FTIR, prezentând caracteristici specifice structurii celulozei. Vârfurile largi de la 3400-3300 cm^{-1} corespund vibrațiilor grupării OH, corespunzătoare benzii de celuloză cristalină. Vârfurile de absorbție la 2900-2800 cm^{-1} se datorează întinderii legăturilor CH. Un vârf la 1400 cm^{-1} este atribuit vibrației de îndoire CH_2. Alte vârfuri au fost observate la 1164 cm^{-1} (întinderea legăturii C-O-C glicosidice) și 1119-1061 cm^{-1} (întinderea legăturii C-O).

Diferențe structurale sunt observate între probe. Probele obținute prin hidroliza cu acid sulfuric și hidroliza enzimatică prezintă un vârf la 1640 cm^{-1}, care este atribuit apei adsorbite, în timp ce probele obținute prin hidroliza cu HCl și bumbacul brut nu prezintă acest vârf, indicând o îndepărtare eficientă a apei în aceste probe. Absența vârfurilor la 1726 cm^{-1} (C=O) și 1550–1533 cm^{-1} (dublu carboxilat) confirmă eliminarea hemicelulozei și a ligninei, indicând o puritate ridicată a celulozei în toate probele.

2.10.3. Spectroscopie Raman

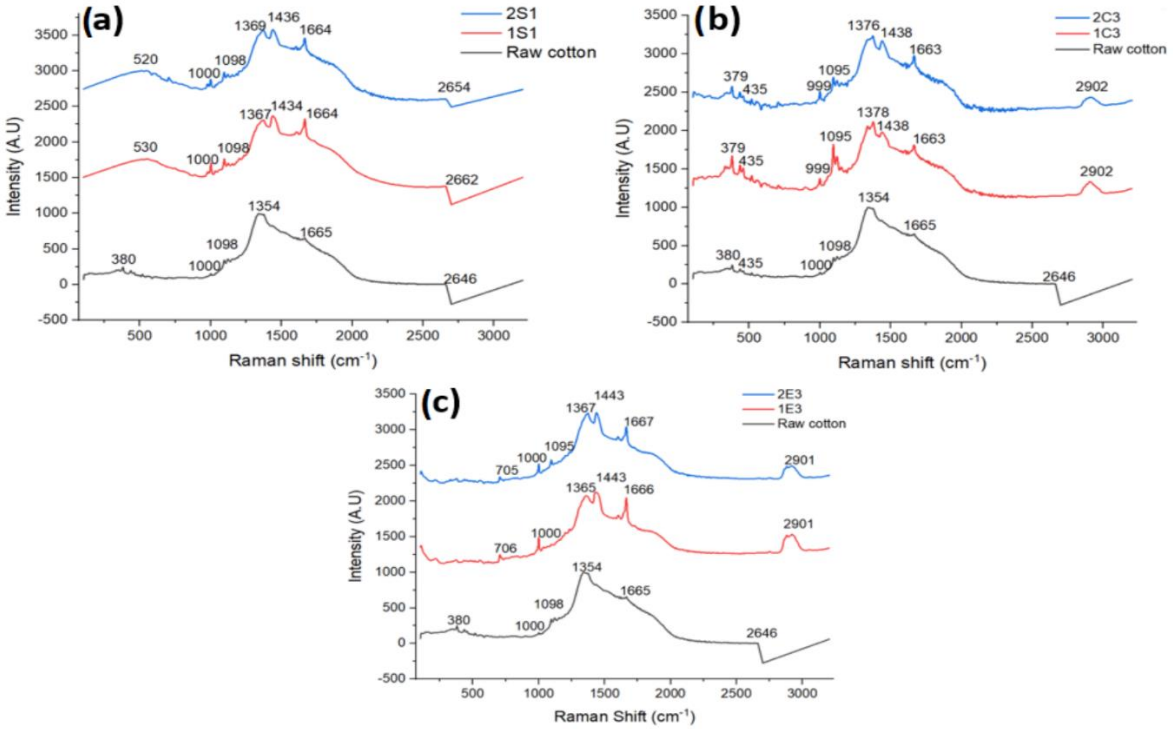


Figura 2.8. Spectre Raman ale probelor de CNC obținute prin (a) hidroliză cu H_2SO_4; (b) HCl și (c) hidroliză enzimatică, împreună cu bumbacul brut.

Spectroscopia Raman oferă o „amprentă" moleculară care caracterizează nanomaterialele de celuloză prin cristalinătate, esteri sulfați și celuloză II. Vârfurile Raman caracteristice, asociate cu vibrații moleculare specifice pentru probele de CNC obținute prin hidroliza cu H_2SO_4, HCl și hidroliza enzimatică, au fost:

Hidroliza cu H_2SO_4: Vârfurile la 520–530 cm^{-1} indică legături glicosidice, iar semnalele la ~1000 cm^{-1} și 1100 cm^{-1} corespund întinderii C-C, C-O și eterilor de celuloză. Vibrațiile la 1337–1378 cm^{-1} și intensitățile de deformare la ~1434 cm^{-1} reflectă îndoirea CH_2, în timp ce legăturile amide (~1664 cm^{-1}) sugerează prezența reziduurilor de pectină.

Hidroliza cu HCl: Vârfurile la 435–379 cm^{-1} se datorează deformării inelului celulozic. Un model similar de întindere și îndoire a fost observat la ~1000 cm^{-1}, 1374–1380 cm^{-1} și 1438 cm^{-1}, în timp ce întinderea CH a fost observată la ~2900 cm^{-1}.

Hidroliza enzimatică: Vârfurile unice la ~700 cm^{-1} evidențiază reziduurile de enzime. Alte vârfuri, precum ~1000 cm^{-1}, 1095 cm^{-1} și 1443 cm^{-1}, sunt în concordanță cu probele S și C. Legăturile amide (~1666 cm^{-1}) și întinderea CH (~2901 cm^{-1}) sunt, de asemenea, remarcate.
Toate spectrele confirmă formarea eterilor de celuloză, îndepărtarea parțială a ligninei și eficiența extracției CNC-urilor din bumbac. Datele Raman și FTIR validează împreună integritatea structurală și puritatea CNC-urilor.

2.10.4. XRD

Rezultatele XRD au indicat că toate probele de CNC prezentau vârfuri specifice celulozei cristaline, cu o intensitate mai mare la planul (002) la 22,5° și planul (101) la 14,7°, demonstrând astfel un grad mai ridicat de cristalinătate comparativ cu proba de bumbac brut. Calculul procentului de cristalinătate prin metoda integrării și metoda Segal a indicat variații între probele pregătite prin diferite metode de hidroliză și albire.

Hidroliza cu H_2SO_4: Proba S1 a prezentat o cristalinătate mai ridicată (72,4%) decât 2S1 (67,8%) conform metodei de integrare, sugerând că prima metodă de albire este mai eficientă decât a doua.
Hidroliza cu HCl: Proba 2C3 a avut o cristalinătate ușor mai mare (76,4%) decât 1C3 (73,1%), rezultatele fiind consistente cu metoda Segal (89,1% vs. 87,9%).
Hidroliza enzimatică: Proba 2E3 a prezentat o cristalinătate mai ridicată (75,1%) decât 1E3 (63,5%), metoda Segal indicând aproximativ 84%, valori comparabile cu cele din literatură pentru hidroliza enzimatică a bagasei de trestie de zahăr.
Rezultatele arată că metodele de albire au un impact semnificativ asupra cristalinătății, metoda a doua fiind mai eficientă pentru probele HCl și enzimatică, în timp ce prima metodă a fost mai bună pentru probele H_2SO_4.

Table 5. % cristalinătate a probelor calculată prin metoda integrării și metoda Segal

	% Crystallinity	
Samples	**Integration Method**	**Segal's Method**
$1S_1$	72.4	86.2
$2S_1$	67.8	82.0
$1C_3$	73.1	87.9
$2C_3$	76.4	89.1
$1E_3$	63.4	84.9
$2E_3$	75.1	84.6
Bumbac brut	40.6	81.0

$$\%\text{Crystallinity} = \frac{\text{area under the crystalline peaks}}{\text{area under all peaks}} \times 100$$

$$\%\text{Crystallinity} = \frac{\text{I(Crystalline)} - \text{I(Amorphous)}}{\text{I(Crystalline)}} \times 100$$

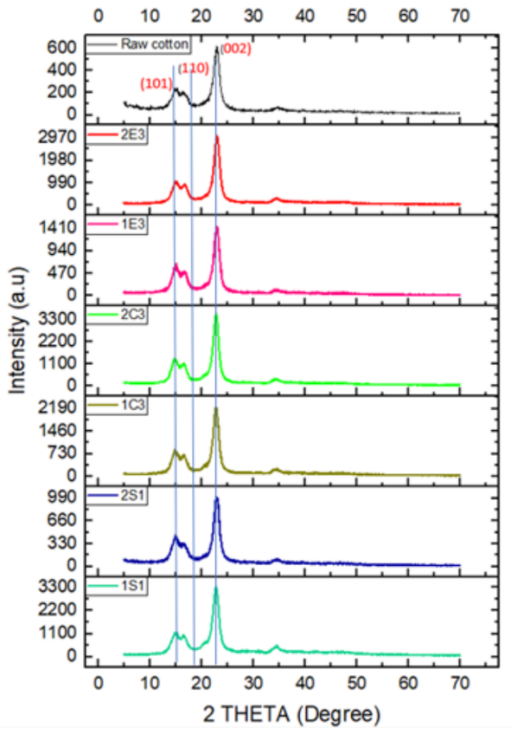


Figura 2.9. Spectrele de difracție cu raze X ale tuturor probelor de CNC și ale bumbacului brut, respectiv.

2.10.5. Microscopie Electronică de Baleiaj (SEM)

Analiza SEM prezintă morfologia probelor de CNC obținute din bumbac brut și prin metode de hidroliză enzimatică și acidă:

Bumbac brut: În starea sa brută, bumbacul nealbit a prezentat structuri fibrilare lungi și netede.

Hidroliza enzimatică: Probele (1E3, 2E3) au avut dimensiuni reduse ale fibrilelor și au fost parțial fracționate în fibrile individuale, dar au rămas lungi. Proba 2E3 a prezentat o fracționare mai pronunțată comparativ cu 1E3; NaOCl a fost mai eficient ca agent de albire comparativ cu H_2O_2. Deoarece fibrele nu au fost complet rupte, probele obținute aici au fost nanofibrile de celuloză cu structură aspră/grosieră.

Hidroliza cu H_2SO_4: Probele 1S1 și 2S1 au prezentat suprafețe aspre, ridate, cu structuri clare în formă de ac, confirmând că ambele procese de albire au îndepărtat eficient lignina și hemiceluloza.

Hidroliza cu HCl: Probele (1C3, 2C3) au păstrat structuri de tip tija pe suprafața fibrilelor, iar celuloza a rămas relativ intactă. Fibrilele erau lungi, similare cu probele obținute prin hidroliza enzimatică.

Studiul a evidențiat că albirea și hidroliza sunt procese care modifică semnificativ morfologia, tratamentele enzimatice generând CNF, iar hidroliza acidă producând CNC cu caracteristici structurale distincte.

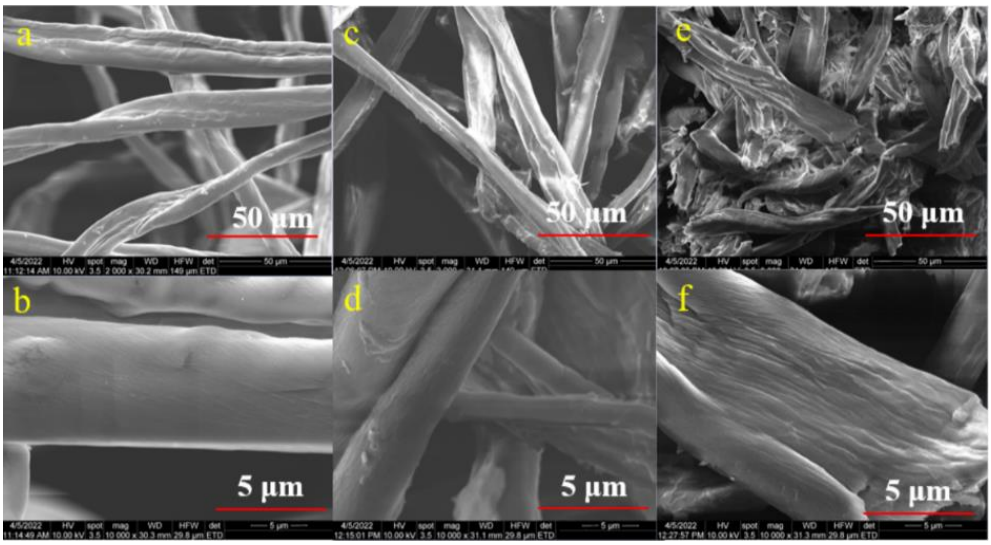


Figura 2.10. Micrografie SEM a probelor: (a, b) bumbac brut, (c, d) 1E3, (e, f) 2E3.

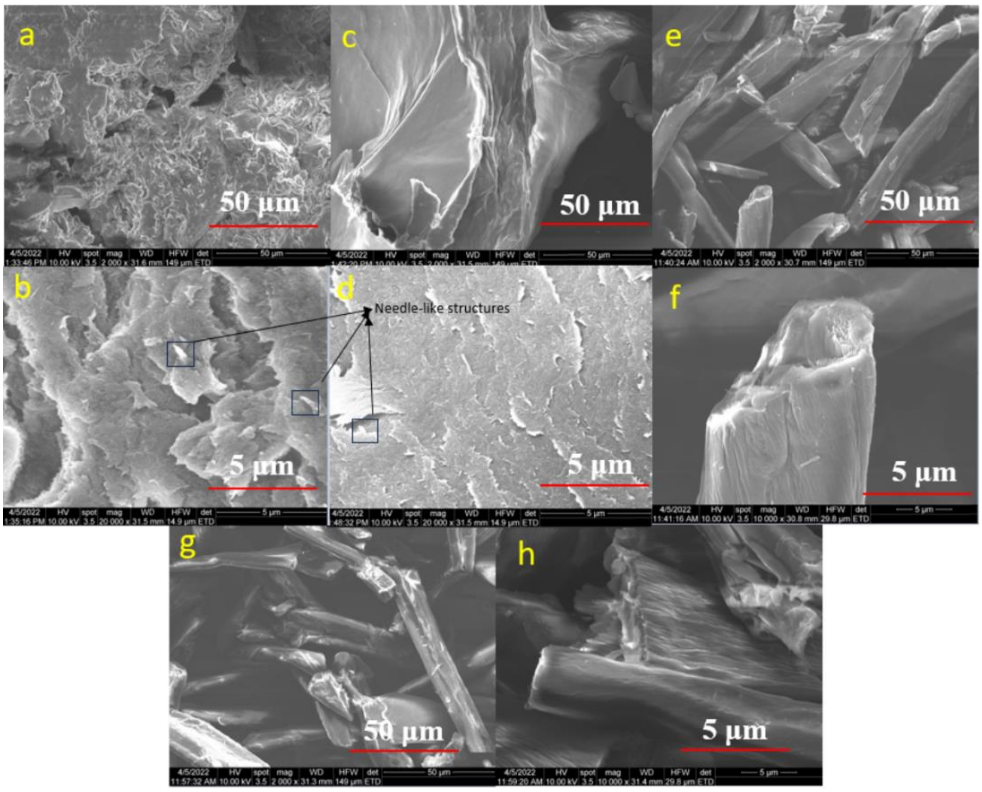


Figura 2.11. Micrografie SEM a probelor: (a, b) 1S1, (c, d) 2S1, (e, f) 1C3, (g, h) 2C3.

2.10.6. TGA Analysis

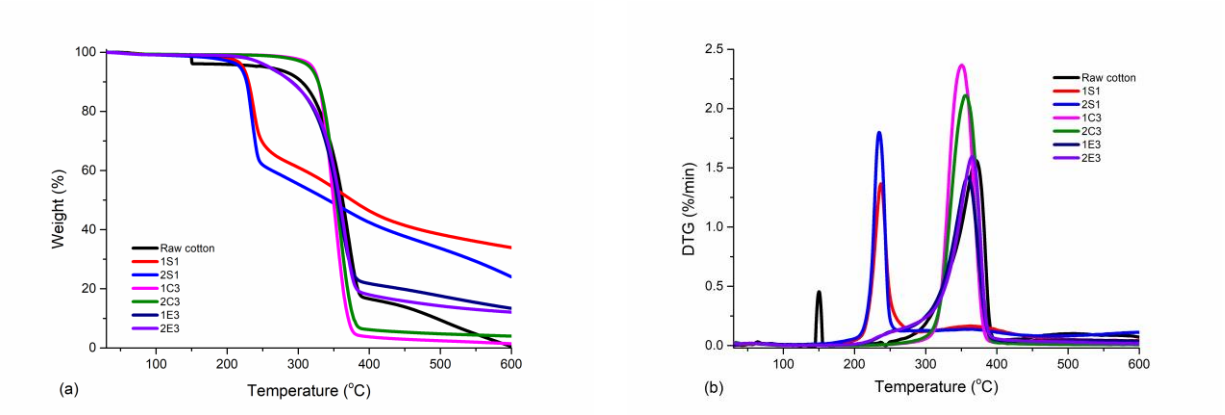


Figura 2.12. Profilurile (a) TGA și (b) DTG ale probelor sintetizate, împreună cu bumbacul brut.

Tabel 6. Procentul de descompunere al probelor la diferite temperaturi.

Samples	$T_{d3\%}$ (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d10\%}$ (°C)	T_{max} (°C) from DTG	Mass Loss (%)
Bumbac brut	150	255	305	375	99.57
$1S_1$	214	222	230	236	66.16
$2S_1$	202	218	227	235	76.17
$1C_3$	309	320	329	350	98.62
$2C_3$	302	317	328	355	96.02
$1E_3$	241	259	291	358	86.69
$2E_3$	241	259	290	364	87.93

Proba de bumbac brut a prezentat o pierdere semnificativă în greutate datorită apei absorbite la 150 °C, degradare completă la 600 °C și mai puțin de 0,5% reziduu. Probele 1S1 și 2S1 au prezentat o pierdere inițială în greutate datorată apei și compușilor volatili până la 100 °C, în timp ce degradarea a început între 202–230 °C. Reziduurile la 600 °C au fost de 34% și 24%, respectiv, asociate cu grupările sulfat, care au accelerat descompunerea la temperaturi scăzute, dar posibil au acționat ca inhibitori de flacără.

Punctele de debut ale degradării pentru probele 1C3 și 2C3 au fost la temperaturi mai ridicate: 300–328 °C, cu valori foarte mici ale reziduurilor, de 1,4% și 4%, respectiv, demonstrând eliminarea completă a acizilor anorganici. Probele 1E3 și 2E3 au avut debuturi între 241–291 °C, cu reziduuri de 13% și 12%, respectiv, probabil datorită prezenței citratului de sodiu în timpul tratamentelor enzimatice.

Per ansamblu, reacția de sulfaționare a afectat negativ stabilitatea termică; totuși, capacitatea posibilă de a acționa ca inhibitor de flacără ar trebui investigată în continuare.

2.10.7. Analiza DSC

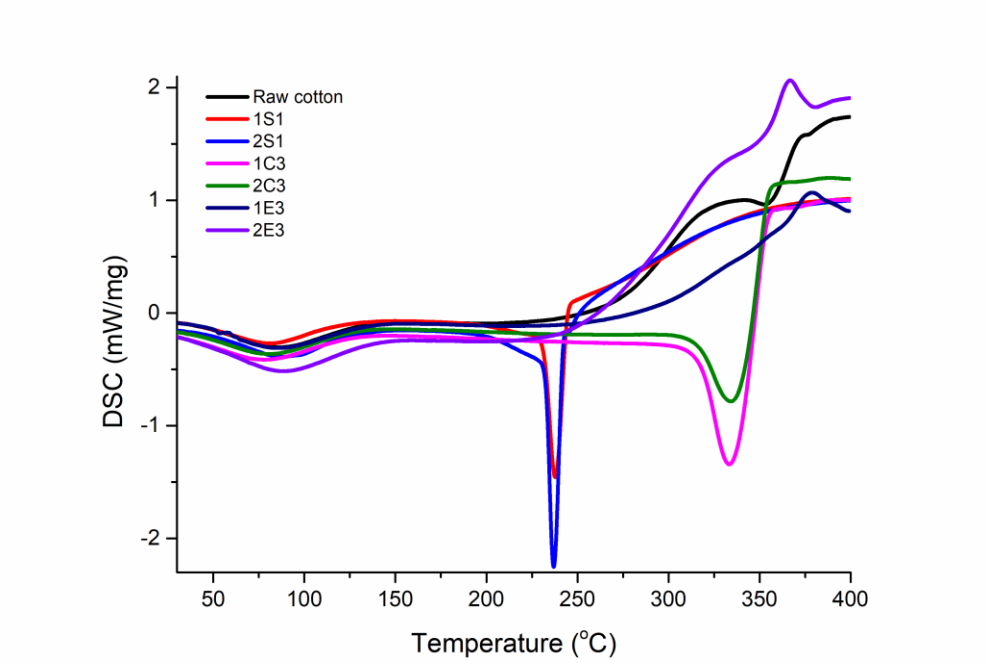


Figura 2.13. Profilurile DSC ale tuturor probelor sintetizate.

Tabel 7. Cei mai importanți parametri termici extrași din analiza DSC a tuturor probelor.

Samples	T_d(°C) [a]	ΔH_{Td}(J/g) [b]	T_m (°C) [c]	ΔH_m(J/g) [d]
Bumbac brut	86.1	74.9	352.3	37.4
$1S_1$	81.8	47.6	237.6	70.4
$2S_1$	86.3	52.1	236.8	72.1
$1C_3$	77.4	52.2	333.4	232.9
$2C_3$	80.7	61.7	334.3	208.1
$1E_3$	86.2	65.1	-	-
$2E_3$	86.1	80.0	-	-

(a—temperatura de deshidratare; b—entalpia deshidratării; c—punctul de topire al regiunii cristaline a CNC; d—entalpia topirii).

Analiza DSC evidențiază comportamentul termic al probelor de nanocelulоză: S, C și E. Toate probele au prezentat un vârf endothermic la aproximativ 80 °C, asociat cu evaporarea apei, ceea ce este tipic pentru materialele celulozice datorită interacțiunilor hidroxil-apă. Probele procesate cu albire NaOCl au prezentat temperaturi și entalpii de pierdere a apei mai mari decât probele albit cu H_2O_2.

Punctele de topire cristalină au fost înregistrate pentru celuloză la 237 °C în probele S și la 333 °C în probele C, acestea din urmă fiind semnificativ mai ridicate deoarece grupările sulfat au scăzut energia de activare a descompunerii. Nu au fost înregistrate vârfuri de topire pentru probele E, unde au apărut vârfuri exotermice la 381 °C (1E3) și 365 °C (2E3) datorită rearanjamentului molecular. Diferențele în conținutul de apă și entalpia deshidratării probelor E sugerează că hidroliza și albirea influențează semnificativ proprietățile termice ale nanocelulozei.

2.11. Concluziile primului studiu

În această lucrare, albirea cu peroxid de hidrogen și hipoclorit de sodiu a fost utilizată pentru a extrage nanomateriale de celuloză, și anume CNC și CNF, din bumbac brut. Hidroliza acidă și cea enzimatică au dus la diferențe morfologice, termice și structurale. Prin SEM, s-a observat tranziția fasciculelor de fibre în particule CNC cu suprafețe ridate și structuri asemănătoare acelor în probele S. Spectrele FT-IR și Raman au evidențiat îndepărtarea parțială a ligninei și hemicelulozei.

Albirea cu H_2O_2 a condus la un potențial zeta mai negativ al particulelor decât metoda cu NaOCl (−42 mV pentru 1S1 versus −32,8 mV pentru 2S1). Cristalinătatea a fost între 67,8–76,4% (metoda integrării) și 82–89% (metoda Segal). Albirea cu NaOCl a avut un impact mai mare asupra cristalinității și morfologiei comparativ cu albirea cu H_2O_2. TGA a arătat că probele C și E au prezentat o stabilitate termică mai bună comparativ cu probele S. Studiul a demonstrat că metodele de hidroliză și albire afectează semnificativ cristalinătatea, morfologia și proprietățile hidrodinamice, în timp ce stabilitatea termică a fost mai puțin influențată.

CAPITOLUL 3

Modificarea CNC-urilor cu acid acrilic și furfurilamină prin reacții Diels-Alder și adiție Michael

3.1. Obiectivele studiului de cercetare

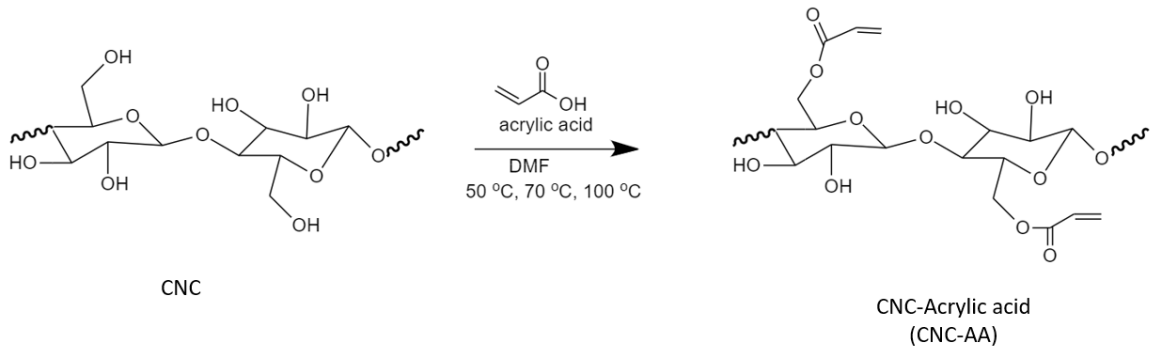
Această lucrare își propune să dezvolte o modificare chimică nouă a CNC-urilor pentru a spori hidrofobicitatea și a crește dispersibilitatea nanocristalelor în solvenți organici, prin grefarea acidului acrilic pe suprafața CNC-urilor prin esterificare, urmată de reacția cu furfurilamină în reacții Diels-Alder și adiție Michael. Scopul general este de a îmbunătăți compatibilitatea și funcționalitatea în matrici hidrofobe, maximizând în același timp proprietățile chimice unice și reactivitatea de suprafață a CNC-urilor.

3.1.2. **Modificarea chimică a CNC-urilor cu acid acrilic (CNC-AA) și reacția CNC-AA cu furfurilamină**

Reacțiile descrise conturează o modificare chimică în două etape a nanocristalelor de celuloză (CNC):

1. Grefarea acidului acrilic (CNC-AA):

- CNC (1 g) a fost dispersat în 60 mL de DMF într-un flacon cu două gâturi, sub atmosferă de azot, pentru a preveni polimerizarea acidului acrilic prin radicali liberi.
- Acidul acrilic (0,4 mL) și H_2SO_4 concentrat (2 mL) au fost adăugate ca și catalizator, iar reacția a fost efectuată la 100°C timp de 4 ore, cu agitare constantă.
- După reacție, produsul CNC-Acrilat (CNC-AA) a fost separat prin centrifugare, purificat și uscat la temperatura camerei.



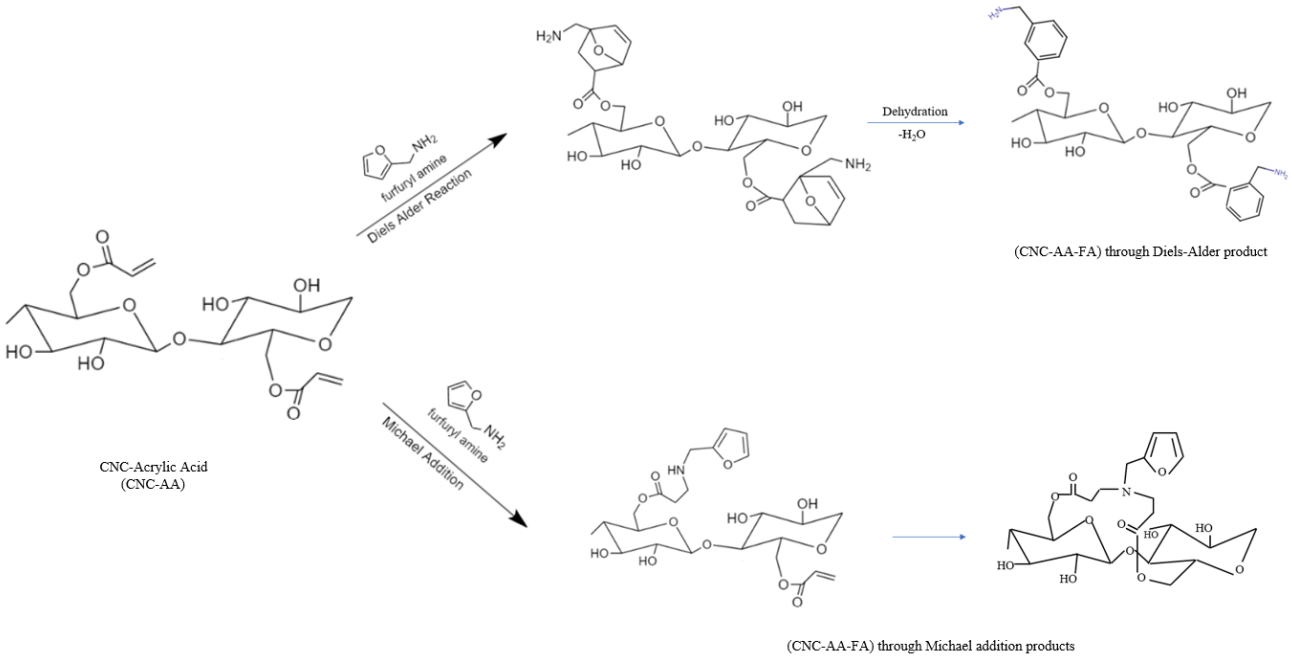
CNC

CNC-Acrylic acid
(CNC-AA)

2. Funcționalizarea cu furfurilamină (CNC-AA-FA):

CNC-AA (0,3 g) a fost dispersat în 30 mL de DMF, urmat de adăugarea de furfurilamină (0,5 g) și $AlCl_3$ (0,1 g) ca și catalizator acid Lewis.

- Reacția a fost menținută la 60°C timp de 4 ore, cu agitare constantă.
- Produsul final, CNC-Acid Acrilic-Furfurilamină (CNC-AA-FA), a fost separat, spălat pentru a îndepărta materialele nereacționate și uscat la temperatura camerei.



3.7. Rezultate și discuții

3.7.3. Spectrometrie în Infraroșu cu Transformata Fourier (FT-IR)

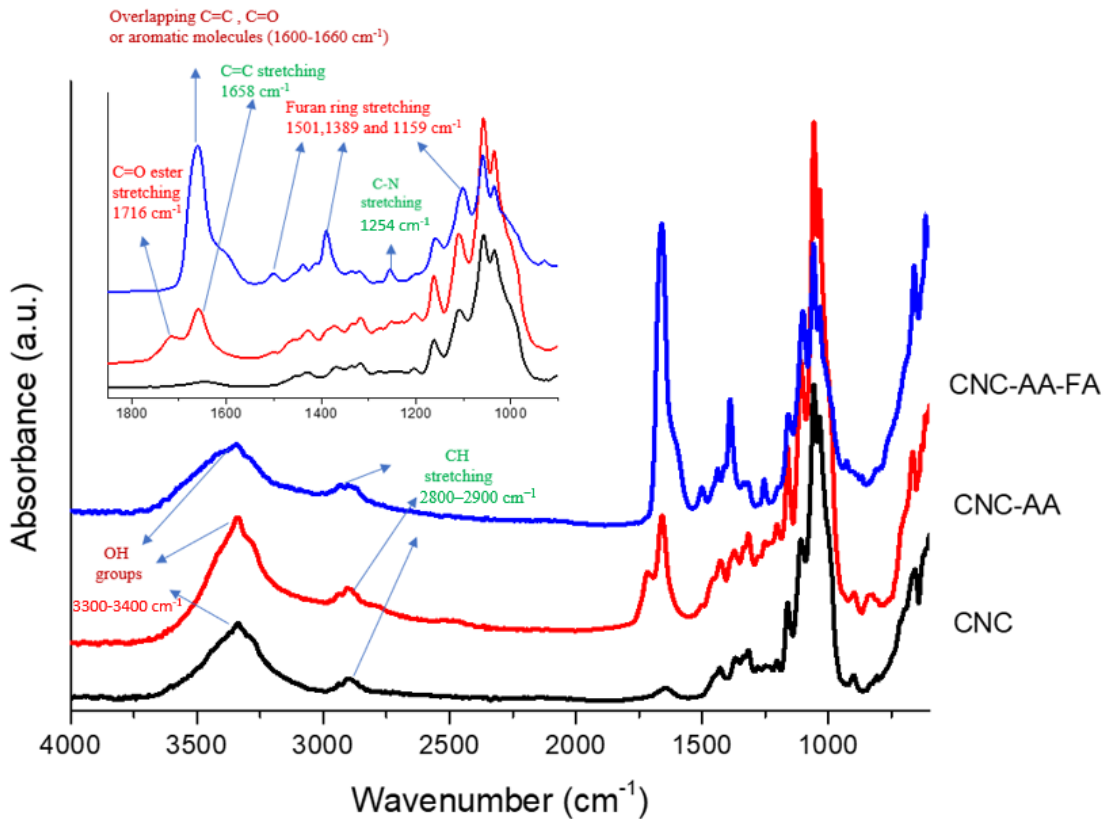


Figura 3.9. Spectrele FTIR ale probelor de CNC pur, CNC-AA și CNC-AA-FA

Analiza spectrelor FT-IR ale nanocristalelor de celuloză și ale probelor de CNC modificate evidențiază modificări semnificative în structura chimică după modificare. Observațiile cheie din această analiză sunt rezumate mai jos:

Comune pentru toate probele:

- Vârfurile la 3400–3300 cm^{-1} corespund vibrațiilor de întindere și îndoire ale grupării OH.
- Vârfurile la 2900–2800 cm^{-1} corespund întinderii legăturilor CH.
- Vârful la 1400 cm^{-1} corespunde vibrației de îndoire CH_2, reprezentând banda cristalină a celulozei.

Proba CNC:

- 1204 cm^{-1}: Grupul acetil al hemicelulozei (-COO).
- 1057 și 1162 cm^{-1}: Vibrații de întindere C–O.
- 1109 cm^{-1}: Vibrații de îndoire ale inelului zaharidic.
- 1360, 1280 și 1204 cm^{-1}: Vibrații de îndoire CH.

Proba CNC-AA:

- Vârfuri majore la 1716 cm^{-1} pentru legătura ester C=O și 1658 cm^{-1} pentru întinderea C=C confirmă grefarea reușită cu acid acrilic.

Proba CNC-AA-FA:

- Un vârf care dispare sau se suprapune la 1716 cm^{-1}, împreună cu un vârf puternic în jur de 1660 cm^{-1} în spectru, confirmă modificarea cu FA.
- Vârfurile la 1501 cm^{-1}, datorate întinderii inelului furanic, și la 1159 cm^{-1}, datorate întinderii eterului -C-O-C-, confirmă prezența grupurilor furanice.
- Semnalele caracteristice din 1600–1660 cm^{-1}, 1500 cm^{-1} și 1389 cm^{-1} sunt asociate cu structura aromatică a inelului furanic.
- Vârful la 1254 cm^{-1} poate fi atribuit întinderii C-N, indicând reacția prin adiție Michael.
- Vârfurile așteptate pentru aminele primare în intervalul 3400–3250 cm^{-1} nu sunt bine definite, probabil din cauza suprapunerii cu grupările OH de pe suprafața celulozei.

Aceste modificări spectrale și vârfurile caracteristice confirmă succesul modificărilor chimice ale CNC-urilor cu AA și FA în acest studiu.

3.7.4. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Table 1

Compoziția elementară a CNC-urilor și a derivaților săi

Sample	C at. %	O at. %	N at. %
CNC	61	39	-
CNC-AA	62	38	-
CNC-AA-FA	57	35	8

Analiza XPS a compoziției elementare a probelor CNC, CNC-AA și CNC-AA-FA a arătat că modificarea cu acid acrilic și furfurilamină a fost realizată cu succes. Fracțiunea de carbon a crescut de la 61% la 62%, în timp ce oxigenul a scăzut ușor de la 39% la 38%. Acest lucru indică reacția eficientă a acidului acrilic cu grupările OH de pe suprafața CNC-urilor. O reducere suplimentară a procentelor de carbon și oxigen a fost obținută prin incorporarea atomilor de azot derivați din furfurilamină. Aceasta indică faptul că furfurilamina a reacționat cu succes cu grupurile acrilice ale CNC-AA, posibil prin reacții Diels-Alder sau adiție Michael.

Există vârfuri distincte C1s, O1s și N1s pentru CNC-AA-FA, în timp ce pentru CNC și CNC-AA sunt prezente doar vârfurile C1s și O1s. Prezența vârfului N1s confirmă atașarea furfurilaminei. Deconvoluția a generat vârfuri la 288,0 eV pentru C=N/C=O, 286,5 eV pentru C-O/C-N, 284,8 eV pentru C-C/C-H și 284,5 eV pentru C=C. Aceste rezultate confirmă succesul modificărilor de suprafață ale CNC-urilor cu acid acrilic și furfurilamină.

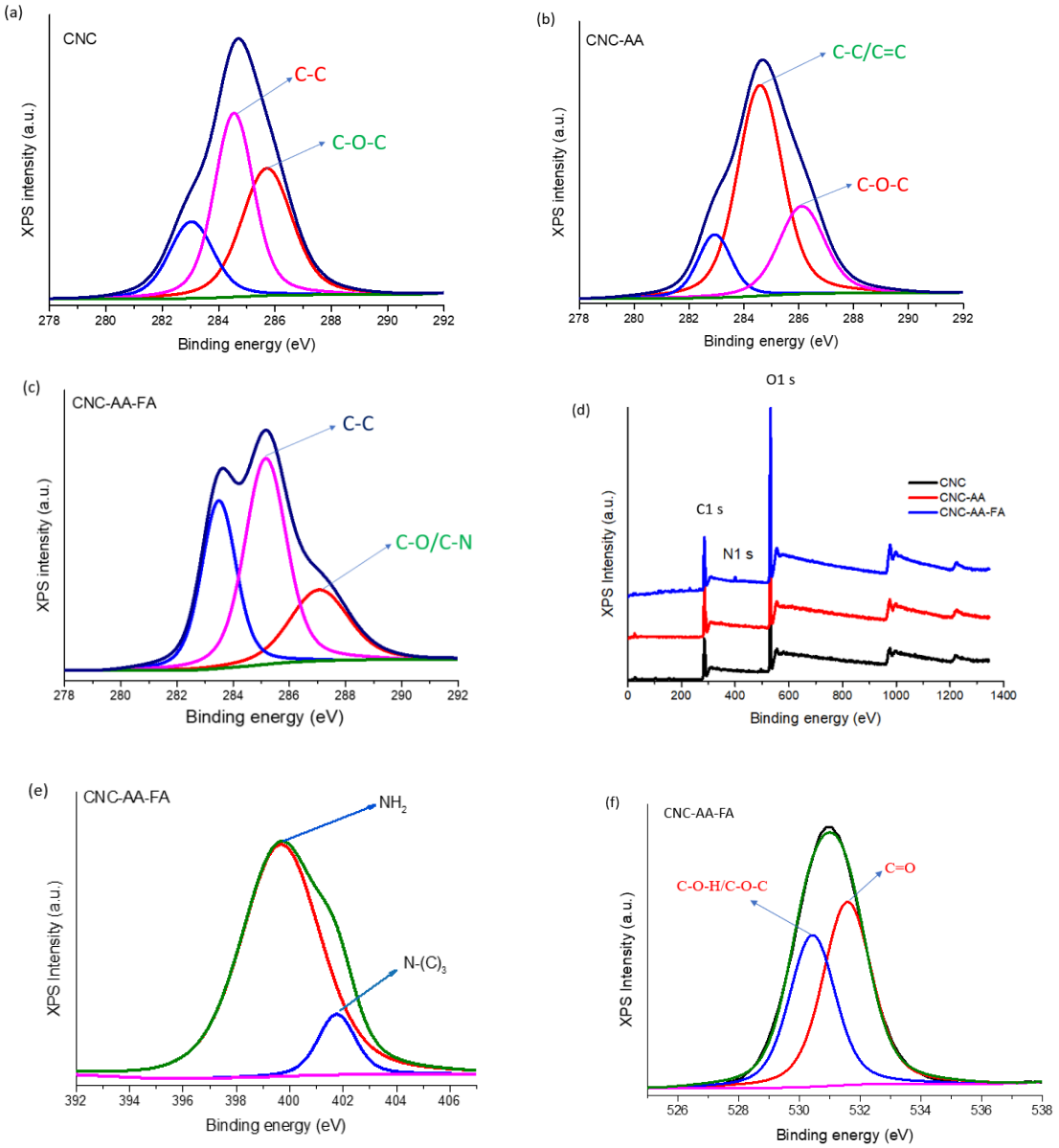


Figura 3.10. Deconvoluția spectrală C1s de înaltă rezoluție din XPS pentru: a) CNC pur neat, b) CNC-AA, c) derivații CNC-AA-FA, d) spectrele XPS pe întreaga gamă pentru toate probele, e) deconvoluția spectrelor N1s ale CNC-AA-FA, f) deconvoluția spectrelor O1s ale CNC-AA-FA.

3.7.5. Analiza termogravimetrică (TGA)

Table 2: **Parametri termici pentru CNC și derivații săi**

Sample	$T_{d3\%}$ (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d10\%}$ (°C)	$T_{d30\%}$ (°C)	T_{max} (din DTG)	Masă reziduală (%)
CNC	273.1	284.2	291.7	303.4	305.8	20.65
CNC-AA	71.6	93.8	202.6	257.3	258.2	22.14
CNF-AA-FA	55.2	64.3	81.4	215.3	263.7	25.02

Termogramele TGA ale probelor CNC, CNC-AA și CNC-AA-FA au evidențiat comportamente distincte ale proprietăților termice ale probelor.

Proba CNC:

- Pierderea inițială de 3% din greutate datorată descompunerii termice a fazei amorfe, în timp ce degradarea cristalină apare la 273°C.
- Temperatura de început a degradării (Td10%): 292°C.
- Temperatura maximă de degradare: 306°C.
- Greutatea reziduală la 800°C: 21%.

Proba CNC-AA:

- Stabilitate termică mai redusă decât CNC pur, Td10% de 203°C, temperatura maximă de degradare la 258°C.
- Stabilitatea termică redusă se datorează prezenței grupurilor acrilat care accelerează degradarea celulozei.
- Vârful unic observat atât în TGA, cât și în DTG arată legătura covalentă a AA cu CNC, fără formarea de produse secundare.

Proba CNC-AA-FA:

- A prezentat două faze de pierdere în greutate termică:
    1. Prima pierdere de greutate (aproximativ 90°C), datorată degradării furfurilaminei.
    2. A doua pierdere de greutate (aproximativ 260°C), datorată degradării acidului acrilic.

Aceste rezultate arată că modificările chimice cu AA și FA afectează stabilitatea termică și modelele de degradare ale CNC-urilor.

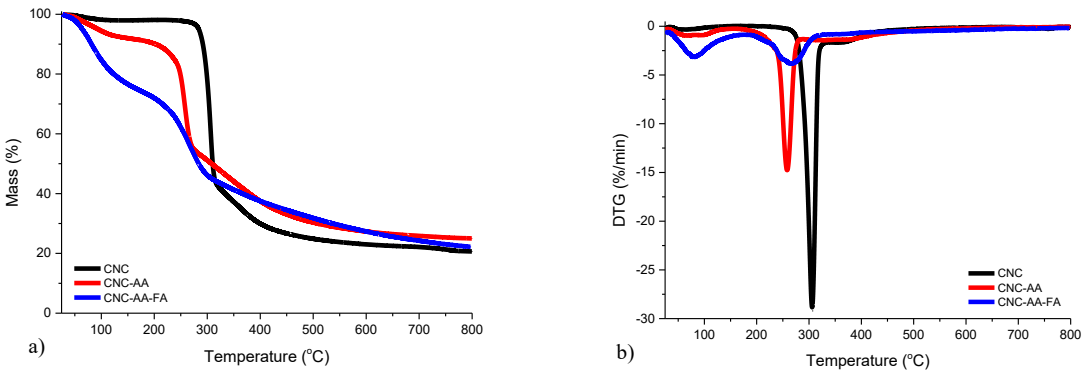


Figura 3.11. a) Curbele TGA și b) curbele termogravimetrice derivate (DTG) ale fiecărei probe de CNC în intervalul 25°C – 600°C.

3.7.6. Calorimetrie diferențială de scanare (DSC)

Tabelul 3 : SC data of CNC and its derivatives

Sample	ΔH_1 (J/g)	T_{max1} (°C)	ΔH_2 (J/g)	T_{max2} (°C)
CNC	147.9	60.5	313.0	304.1
CNC-AA	175.4	75.6	240.5	277.4
CNF-AA-FA	210.9	78.0	227.8	287.0

Curbele DSC au fost utilizate pentru a completa rezultatele TGA privind degradarea termică a celulozei.Semnale endothermice largi între 60–90°C indică absorbția de căldură datorată evaporării apei în toate probele. Temperaturile de tranziție sunt importante pentru a determina stabilitatea structurală după încălzire. CNC pur a prezentat cea mai ridicată temperatură de degradare de 304,1°C, ceea ce sugerează că este mai stabil termic. CNC-AA-FA a avut o temperatură de degradare mai mare (287°C) decât CNC-AA (277,4°C).

Modificările covalente de pe suprafața CNC-urilor reduc temperaturile de tranziție comparativ cu CNC-urile nealterate. Diferențele în entalpia de topire reflectă modificările chimice ale probelor. Degradarea termică între 200–300°C observată în curbele DSC este în concordanță cu rezultatele TGA și evidențiază efectul modificărilor chimice asupra proprietăților termice. Această analiză subliniază modul în care modificarea chimică influențează stabilitatea termică și comportamentul de degradare al CNC-urilor.

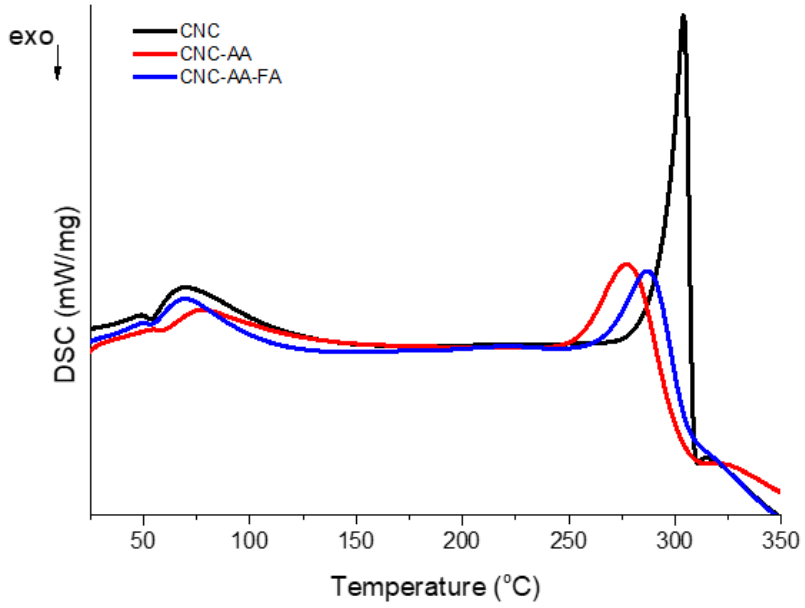


Figura 3.12. Curbele DSC ale tuturor probelor.

3.7.7. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Morfologia probelor CNC, CNC-AA și CNC-AA-FA a fost investigată prin SEM, evidențiind modificări structurale distincte înainte și după modificare:

CNC pur:

- Imaginile SEM (Figura 3.13.a și b) arată că proba comercială de CNC are o morfologie sferică, care diferă semnificativ de structura tipică sub formă de tije.

CNC-AA:

- Tratamentul cu acid acrilic induce aglomerarea, formând o structură mai rigidă și mai densă (Figura 3.13.c și d).
- Această aglomerare este atribuită proximității particulelor în timpul evaporării solvenților.

CNC-AA-FA:

- Modificarea ulterioară cu furfurilamină reduce structura aglomerată, rezultând o morfologie mai neregulată și neuniformă (Figura 3.13.e și f).
- Reducerea aglomerării se datorează interacțiunilor hidrofobe oferite de furfurilamină pe suprafața CNC-urilor.

Aglomerarea probelor CNC apare în timpul reacției cu acid acrilic, dar este redusă prin modificarea cu furfurilamină, conducând la o uniformitate mai redusă și la scăderea aglomerării.

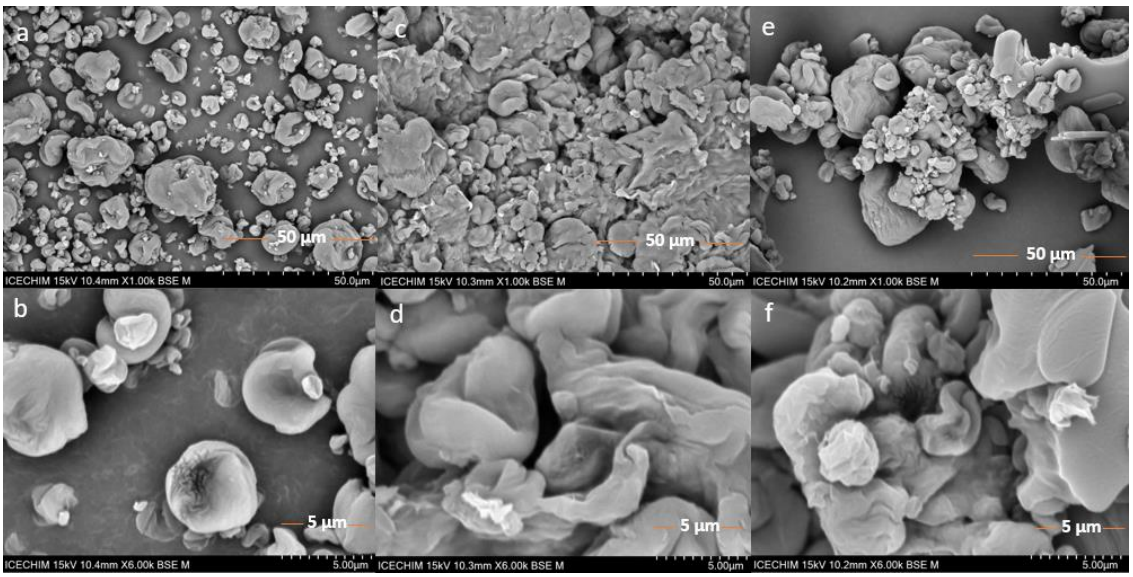


Figura 3.13. Imagini SEM ale probelor: a,b) CNC pur, c,d) CNC-AA, e,f) CNC-AA-FA

3.8. Concluziile celui de-al doilea studiu:

Modificări ale spectrelor FT-IR:

- Au fost observate modificări semnificative între 1200 cm^{-1} și 1800 cm^{-1} după modificarea CNC-urilor cu acid acrilic (AA) și furfurilamină (FA).
- Vibrațiile de întindere C=O și C=C au confirmat formarea CNC-AA, în timp ce benzile caracteristice ale inelului furanic la 1600–1660 cm^{-1}, 1500 cm^{-1} și 1389 cm^{-1} au indicat succesul modificării CNC-AA-FA.

Stabilitate termică (TGA):

- CNC-AA a prezentat o stabilitate termică mai scăzută decât CNC pur datorită grupului acrilat care accelerează degradarea.
- TGA-ul CNC-AA-FA a demonstrat pierderi de greutate în două etape la 90°C și 260°C, atribuite descompunerii furfurilaminei și acidului acrilic, respectiv.

Tranziții termice (DSC):

- Probele de CNC modificate au prezentat valori Tmax mai scăzute comparativ cu CNC pur.
- Această reducere poate fi datorată creșterii conținutului amorf după modificarea chimică, CNC-ul pur fiind mai cristalin.

Compoziție elementară (XPS):

- Analiza XPS a confirmat succesul modificărilor cu acid acrilic și furfurilamină pe suprafața CNC-urilor, reflectând reacțiile Diels-Alder și adiție Michael.

Morfologie (SEM):

- Analiza SEM a evidențiat modificări ale uniformității suprafeței CNC-urilor datorită grupărilor funcționale introduse în timpul modificării chimice.

Aceste rezultate confirmă că CNC-urile au suferit modificări chimice și structurale cu acid acrilic și furfurilamină, ceea ce a dus la modificarea proprietăților termice, morfologiei și chimiei de suprafață.

CAPITOLUL 4

Compararea metodelor de turnare în solvent și emulsie Pickering pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ale compozitelor PLA în aplicații de ambalare cu nanomateriale de celuloză modificate la suprafață

4.1. Obiectivele studiului de cercetare

Scopul studiului este de a îmbunătăți proprietățile mecanice și sustenabile ale materialelor biodegradabile pentru ambalare; în mod specific, de a spori performanțele acidului polilactic prin încorporarea nanocristalelor de celuloză modificate și nemodificate. Lucrarea prezentată se concentrează pe tehnici de modificare a suprafeței, inclusiv grefarea cu 2,4-metilen difenil diizocianat și ulei de ricin, pentru a îmbunătăți compatibilitatea și dispersia CNC-urilor în matricele PLA. Această cercetare urmărește să îmbunătățească rezistența mecanică, flexibilitatea și stabilitatea termică a compozitelor PLA. În plus, sunt comparate două metode diferite de încorporare a nanocelulozei în materialele compozite: turnarea în solvent și emulsia Pickering. Aceste metode sunt comparate în funcție de eficiența lor în îmbunătățirea dispersiei și compatibilității nanocelulozei în matrici polimerice hidrofobe pentru a obține performanțe mai bune și, în final, materiale biopolimerice mai rezistente și mai sustenabile.

4.6.1. Grefarea MDI pe suprafața CN

2 g de CNC uscat au fost dispersate în 50 mL toluenă anhidră și sonicate timp de 10 minute la o amplitudine de 50% (20–40 kHz). S-au adăugat 4 g de MDI, iar reacția a fost efectuată la 80 °C timp de 4 ore sub atmosferă de azot. Amestecul a fost centrifugat la 9000 rpm pentru a izola CNC-MDI, clătit de cinci ori cu toluenă uscată și uscat la 25 °C, obținându-se 2,1 g de CNC-MDI.

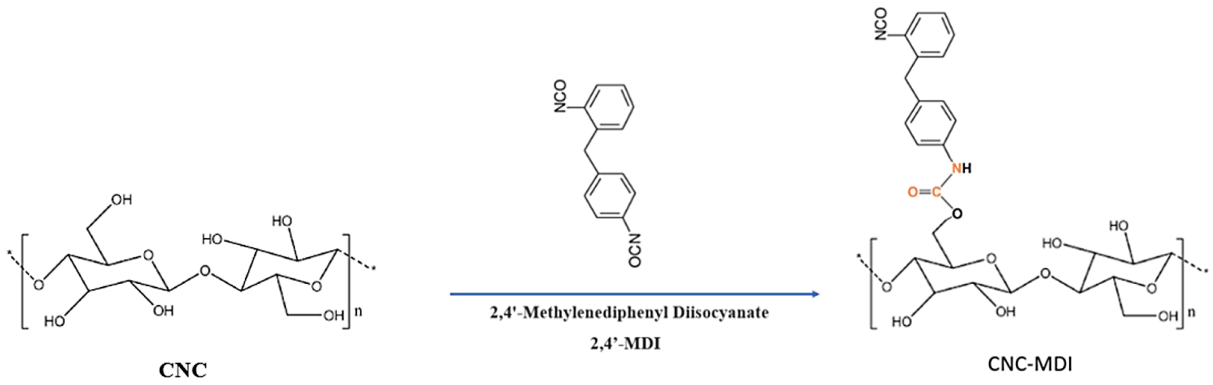


Figura 4.4. Reacția dintre CNC și MDI.

4.6.2. Grefarea CN-MDI terminat cu NCO cu ulei de ricin

1,5 g de CNC-MDI au fost dispersate în 50 mL de toluenă anhidră prin sonicare timp de 10 minute la o amplitudine de 50%. După dispersie, s-au adăugat 4,5 g de ulei de ricin și 0,3 mL de dibutilstaniu dilaurat (DBTL), iar reacția a fost efectuată la 80 °C timp de 15 ore. Amestecul rezultat a fost centrifugat pentru a izola CNC-MDI-CO, spălat cu toluenă și uscat.

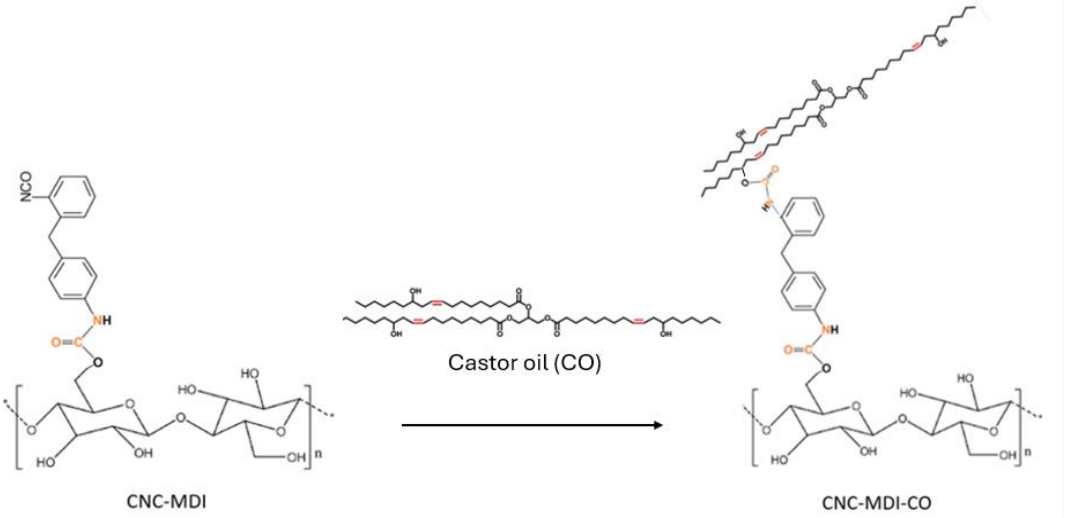


Figura 4.5. Reacția dintre CNC modificat și ulei de ricin.

4.6.3. Sinteza nanocompozitelor pe bază de PLA-CNC

Au fost utilizate două metode, turnarea în solvent și emulsia Pickering, pentru a sintetiza nanocompozite PLA cu CNC și CNC-MDI-CO:

1. Turnarea în solvent:

- **Proces:**
  - Dizolvați 4 g de PLA în 100 mL toluenă.
  - Dispersați CNC sau CNC-MDI-CO (1, 3 sau 5% în greutate din PLA) în 25 mL toluenă și sonicați timp de 10 minute într-o baie de gheață.
  - Amestecați ambele soluții, sonicați încă 10 minute și turnați pe o farfurie Petri.
  - Uscați filmele la temperatura camerei timp de 24 de ore.

2. Emulsia Pickering:

- **Proces:**
  - Dizolvați 4 g de PLA în 100 mL diclorometan (DCM) pentru a forma faza organică.
  - Dispersați CNC și CNC-MDI-CO în apă pentru a forma faza apoasă.
  - Amestecați ambele faze la o viteză de tăiere de 2000 s^{-1} timp de 1 oră la 25 °C.
  - Transferați emulsia într-o farfurie Petri și lăsați-o să se usuce la aer timp de 24 de ore.
  - Pe măsură ce DCM se evaporă, se obțin microsfere compozite PLA/CNC.
  - Folosiți turnarea prin comprimare (180 °C, 15.000–20.000 N timp de 5 minute) pentru a forma un compozit PLA/CNC uniform.

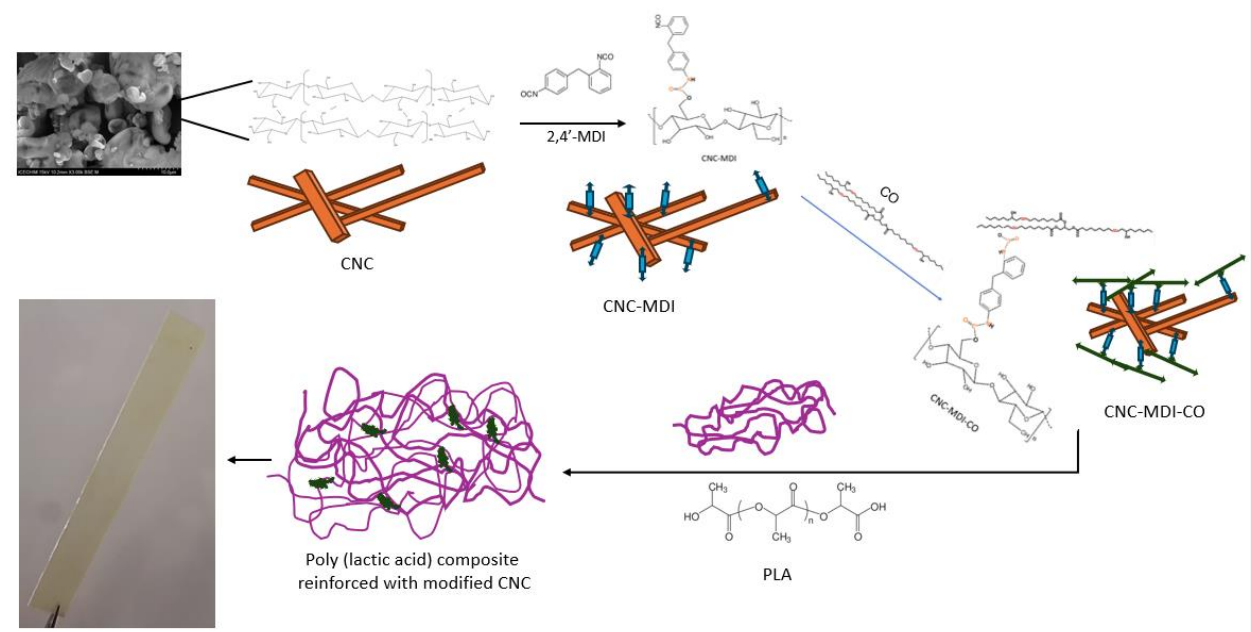


Figura 4.6. Reprezentare schematică a modificării CNC și a preparării nanocompozitelor PLA.

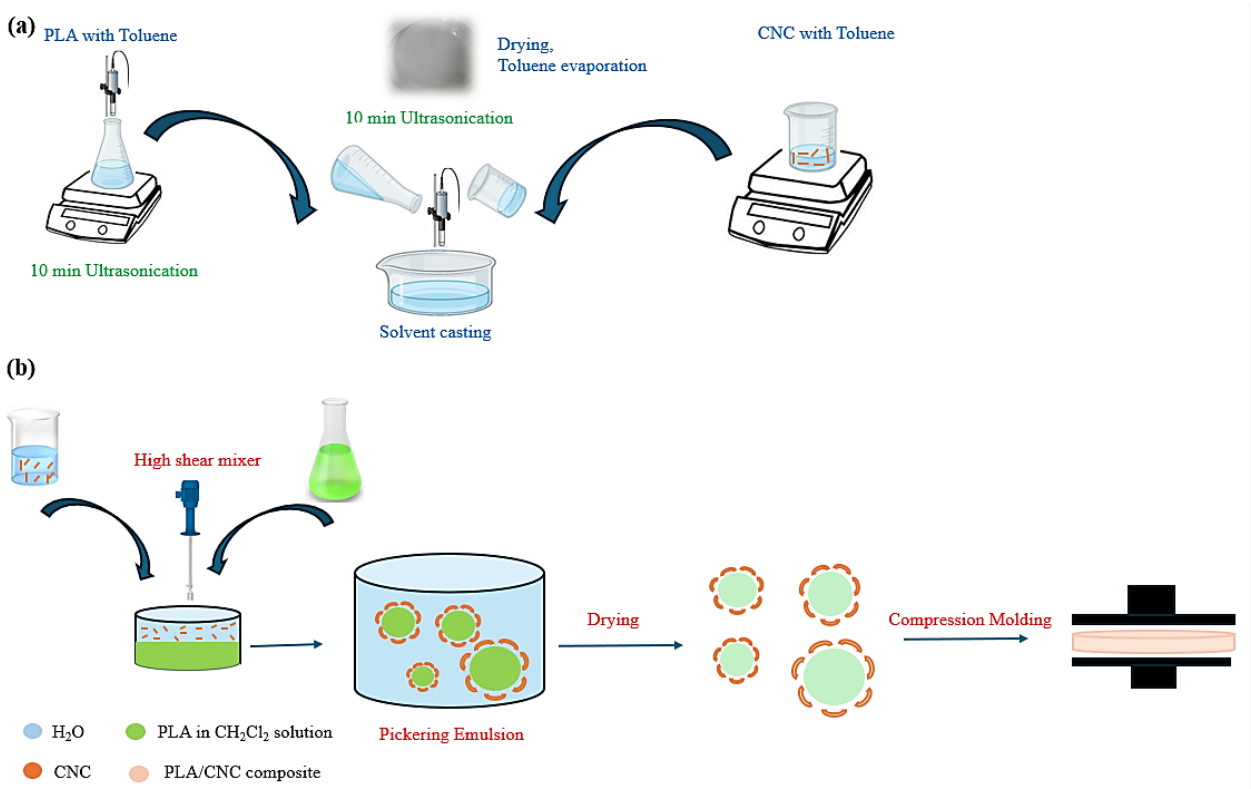


Figura 4.7. Ilustrație schematică a producerii filmelor compozite PLA-CNC prin (a) turnare în solvent și (b) emulsie Pickering.

4.8. Rezultate și Discuții

4.8.1. Analiza FTIR a probelor de CNC și CNC modificate

Spectrele FTIR au determinat structura chimică a CNC-urilor nemodificate și modificate; principalele observații sunt următoarele:

CNC nemodificat:

- Un vârf larg la 3400–3300 cm^{-1} corespunde grupurilor hidroxil (OH).
- Vârfurile la 2850–2950 cm^{-1} se referă la întinderea legăturilor C-H din lanțul de celuloză.
- Banda în jur de 1640 cm^{-1} corespunde îndoirii moleculelor de apă.
- Vârfurile la 1119 cm^{-1} și 1062 cm^{-1} confirmă structura legăturii C-O a celulozei.

CNC modificat cu MDI (CNC-MDI):

- Un vârf puternic la 2270 cm^{-1} indică grupuri izocianate (NCO) nereacționate.
- Un vârf slab nou la 1743 cm^{-1} reprezintă grupuri urethane C=O formate între MDI și celuloză.
- Structura celulozei rămâne în mare parte neschimbată, cu modificări minime în semnalele OH, C-H și C-O.

CNC modificat cu MDI și ulei de ricin (CNC-MDI-CO):

- Un vârf mai puternic la 2924 cm^{-1} și un vârf nou la 2855 cm^{-1} indică întinderea legăturilor C-H și CH_2 din lanțurile alchilice ale uleiului de ricin.
- O bandă pronunțată la 1743 cm^{-1} evidențiază contribuția carbonilului (C=O) din legăturile esterice ale uleiului de ricin, diferențiind CNC-MDI-CO de CNC-MDI.

Analiza FTIR a confirmat funcționalizarea reușită a CNC-urilor cu MDI și modificarea ulterioară cu ulei de ricin, menținând structura celulozei și încorporând grupuri chimice noi specifice fiecărei modificări.

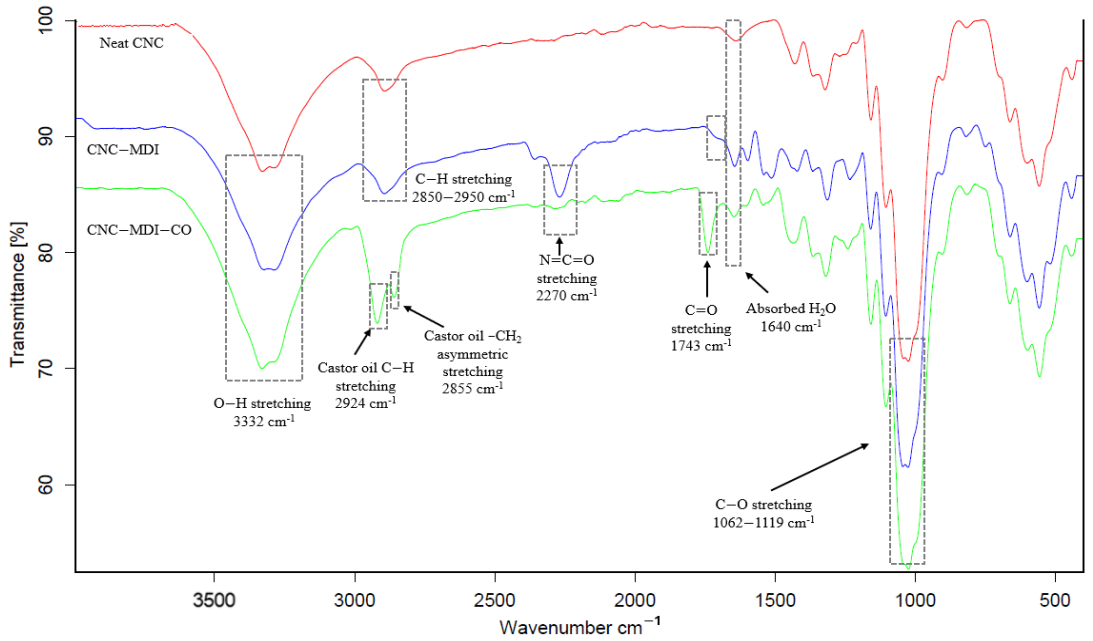


Figura 4.8. Spectrele FTIR ale probelor de CNC nemodificate și modificate.

4.8.2. Analiza XPS a probelor de CNC și CNC modificate

Analiza XPS a demonstrat modificarea suprafeței CNC-urilor cu MDI și ulei de ricin. Rezultatele au reflectat modificări semnificative în compoziția elementară, indicând includerea grupurilor izocianate care conțin azot și a uleiului de ricin.

Compoziția elementară:

CNC-ul nativ este compus în principal din carbon (64,1%) și oxigen (34,7%), fără azot detectabil.

După modificarea cu MDI, azotul apare la 5,8%, conținutul de carbon crește la 80,8%, iar oxigenul scade la 12,7%, confirmând reacția MDI cu grupurile hidroxil de pe suprafața CNC. Modificarea ulterioară cu ulei de ricin (CNC-MDI-CO) crește conținutul de carbon la 85,1%, în timp ce azotul scade la 2,5% și oxigenul la 12,4%. Aceste modificări validează încorporarea noilor grupuri chimice.

Spectru C1s de înaltă rezoluție:

- CNC prezintă vârfuri corespunzătoare legăturilor C-H, C-C și C-OH.
- CNC-MDI introduce vârfuri asociate legăturilor ester O-C=O, indicând formarea urethanei.
- CNC-MDI-CO arată o intensitate crescută a legăturilor C-OH, atribuită grupurilor OH suplimentare furnizate de uleiul de ricin.

Vârfuri O1s și N1s de înaltă rezoluție:

- Spectrul O1s reflectă modificările grupurilor care conțin oxigen: grupuri OH în CNC, grupuri carbonil (C=O) în CNC-MDI și grupuri ester sau carboxilat în CNC-MDI-CO.
- Vârfurile N1s observate în CNC-MDI și CNC-MDI-CO confirmă modificările reușite cu MDI și ulei de ricin.

Vârfuri suplimentare:

- Vârful Sn3d observat în CNC-MDI-CO rezultă din utilizarea dibutilstaniului dilaurat ca catalizator.

Aceste constatări confirmă modificările chimice reușite, îmbunătățind proprietățile CNC pentru aplicații specifice.

Tabel 1: Compoziția elementară a probelor de CNC și CNC modificate

Sample	C at. %	O at. %	N at. %
CNC nemodificat	64.1	34.7	-
CNC-MDI	80.8	12.7	5.8
CNC-MDI-CO	85.1	12.4	2.5

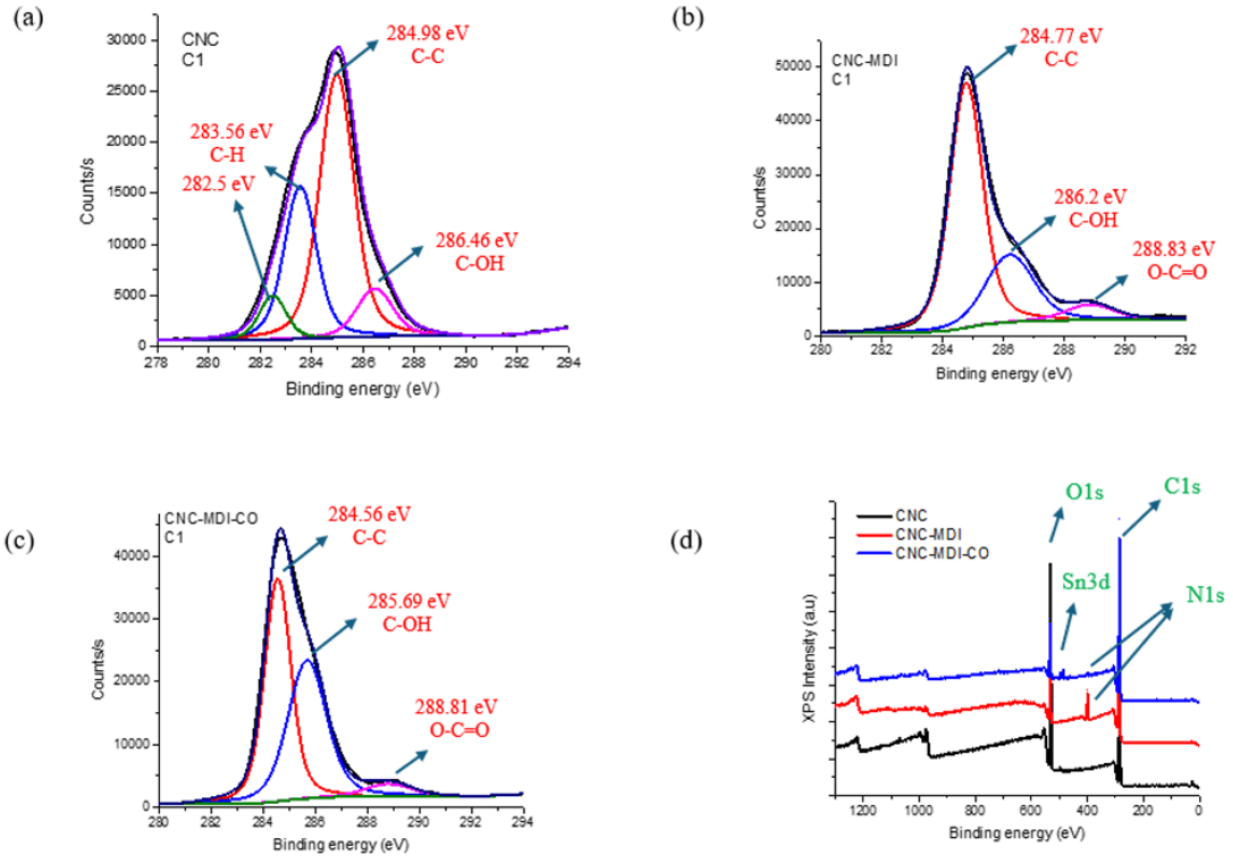


Figura 6. Deconvoluția spectrelor C1s de înaltă rezoluție din XPS pentru (a) CNC nemodificat, (b) CNC-MDI, (c) CNC-MDI-CO și (d) spectrul complet al XPS pentru toate probele.

4.8.3. Analiza DSC a probelor de CNC și CNC modificate

Datele DSC oferă informații esențiale despre proprietățile termice ale CNC și ale formelor sale modificate, CNC-MDI și CNC-MDI-CO.

CNC:

- ΔH1: 47,09 J/g la Tmax1 = 69,4°C, probabil datorită evaporării apei sau unei descompuneri ușoare.
- ΔH2: 263,9 J/g la Tmax2 = 304,1°C, indicând o stabilitate termică ridicată până la 304°C, peste care rata de degradare crește.

CNC-MDI (modificat cu izocianat):

- Absorbția de energie scade în ambele faze:
    - ΔH1 scade la 11,81 J/g, în timp ce Tmax1 se deplasează ușor către 74,5°C, posibil datorită efectelor de reticulare.
    - ΔH2 scade la 187,2 J/g, iar Tmax2 rămâne aproape neschimbat la 305,2°C, păstrând stabilitatea degradării termice în ciuda reducerii absorbției de energie.

CNC-MDI-CO (modificat cu izocianat și ulei de ricin):

- ΔH1 crește la 60,3 J/g, depășind CNC-ul nemodificat, indicând un efect endoteric mai puternic în prima fază termică.
- Tmax1 scade ușor la 68,4°C, semnalând un început termic mai devreme.
- ΔH2 este de 244,3 J/g la Tmax2 = 304,8°C, sugerând că, deși energia de descompunere crește, stabilitatea termică rămâne intactă.

Modificarea CNC-MDI-CO crește capacitatea de absorbție a căldurii fără a compromite stabilitatea termică, ceea ce o face avantajoasă pentru aplicații care necesită proprietăți termice îmbunătățite. Între timp, CNC-MDI prezintă o absorbție redusă de energie, păstrând în același timp stabilitatea degradării termice.

Tabel 2: Parametrii termici ai probelor pentru CNC și CNC modificate

Samples	ΔH_1 (J/g)	T_{max1} (°C)	ΔH_2 (J/g)	T_{max2} (°C)
CNC nemodificat	47.09	69.4	263.9	304.1
CNC-MDI	11.81	74.5	187.2	305.2
CNC-MDI-CO	60.3	68.4	244.3	304.8

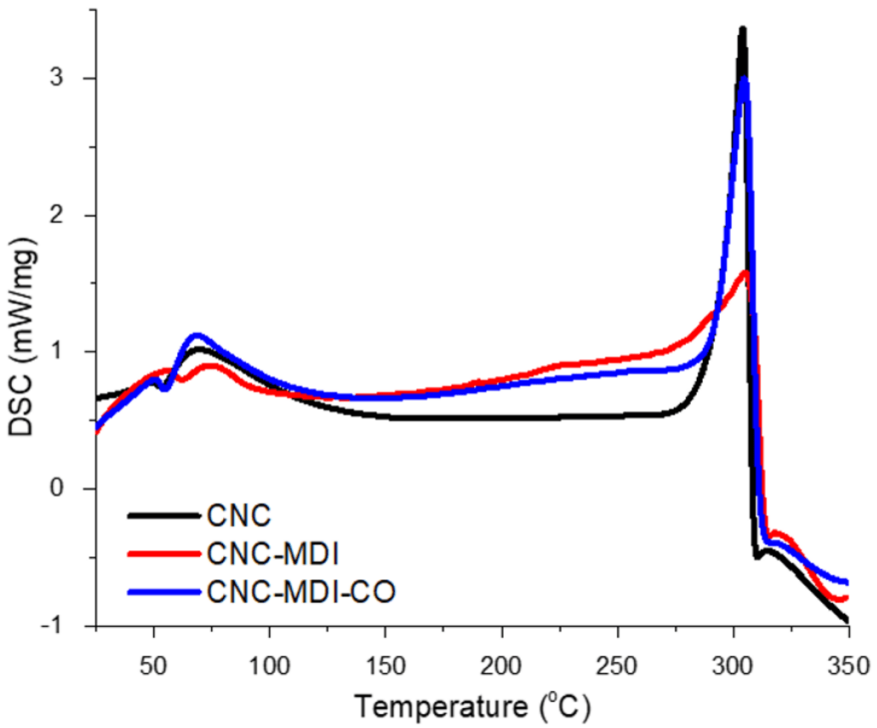


Figura 4.10. Profilurile DSC ale probelor CNC, CNC-MDI și CNC-MDI-CO.

4.8.4. TGA a probelor de CNC și CNC modificate

Analiza indică faptul că incorporarea MDI și CO în CNC nu generează schimbări semnificative în stabilitatea termică.

Temperatura de degradare termică:

- Valorile Td3%, Td5% și Td10% pentru CNC-MDI și CNC-MDI-CO sunt ușor mai mici decât cele ale CNC-ului nemodificat, reflectând o mică reducere a stabilității termice.
- Aceste variații se încadrează într-un interval acceptabil, confirmând că modificările de suprafață cu MDI și CO au un impact neglijabil asupra stabilității termice.

Ratele maxime de descompunere:

- Valorile Tmax obținute din curbele DTG sunt aproape identice pentru toate probele, indicând că descompunerea termică maximă are loc în aceeași plajă de temperatură pentru CNC modificat și nemodificat.

Stabilitatea pierderii de masă:

- Procentele de pierdere a masei pentru toate probele sunt comparabile, consolidând ideea că adăugarea de MDI și CO nu influențează semnificativ comportamentul de degradare termică.

Aceste rezultate demonstrează că modificările de suprafață cu MDI și CO introduc doar schimbări marginale în stabilitatea termică și comportamentul de degradare al compozitelor pe bază de CNC, în concordanță cu studii similare din literatură.

Tabel 3. Procentajul de descompunere al probelor de CNC și CNC modificate

Probe	$T_{d3\%}$ (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d10\%}$ (°C)	T_{max} (°C) din DTG	Pierdere de masă(%)
Neat CNC	233	279	290	305	79.6
CNC-MDI	218	264	288	308	78.6
CNC-MDI-CO	228	265	288	308	78.5

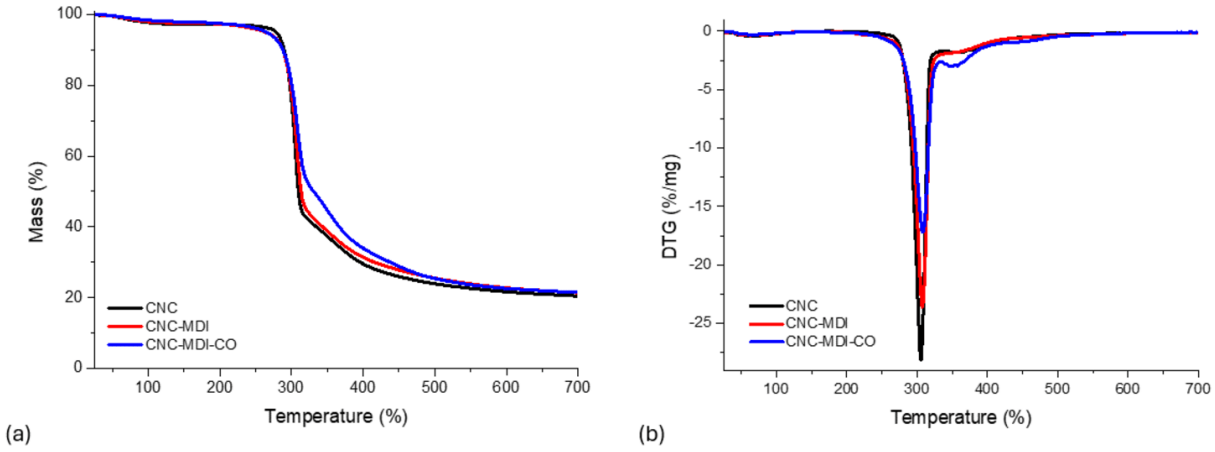


Figura 8. Curbele (a) TGA și (b) DTG pentru probele de CNC și CNC modificate.

4.8.5. Analiza unghiului de contact (CA) a probelor de CNC și CNC modificate

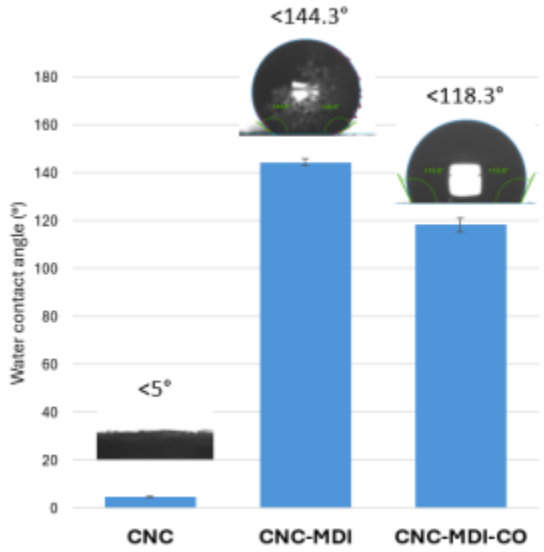


Figura 4.12. Unghiul de contact cu apa al probelor de CNC și CNC modificate.

Figura 4.12 prezintă unghiul de contact cu apa al probelor de CNC și CNC modificate pentru a ilustra schimbarea umezibilității suprafeței. CNC-ul ne-modificat, cu grupuri hidrofice hidroxilice pe suprafața sa, a prezentat un unghi de contact mai mic de 5°, indicând o hidrofili puternică. Modificarea chimică cu MDI a înlocuit aceste grupuri cu grupuri uretanice și fenilice hidrofobe, ceea ce a crescut unghiul de contact la 144,3° și a sporit hidrofobicitatea. Funcționalizarea suplimentară cu ulei de ricin a redus unghiul de contact la 118,3°, deoarece grupurile hidroxil prezente în uleiul de ricin au reintrodus caracter hidrofil, diminuând astfel hidrofobicitatea generală a suprafeței.

4.8.6. Analiza SEM a probelor de CNC și CNC modificate

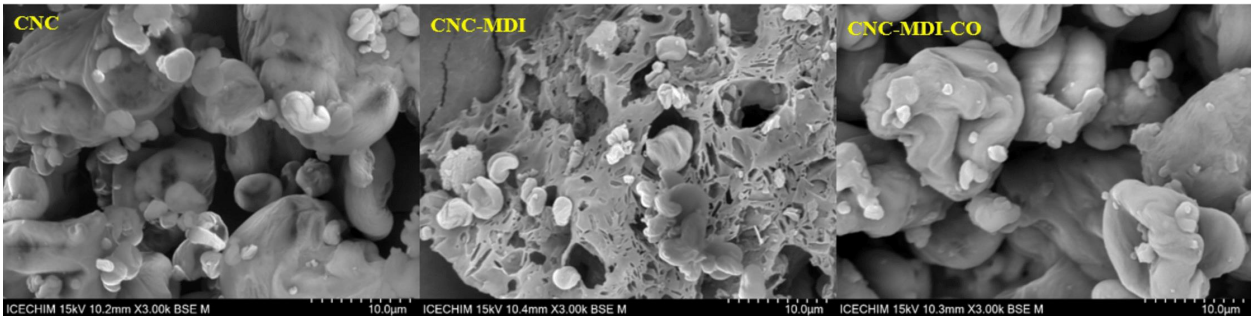


Figura 10. Imagini SEM ale probelor de CNC nemodificat, CNC-MDI și CNC-MDI-CO.

CNC-ul nemodificat a prezentat o structură sferică, agregată, cu porozitate moderată și suprafață netedă, diferită de forma așteptată de tip bastonaș. Această agregare apare probabil din cauza forțelor capilare în timpul uscării, evidențiind necesitatea unor tehnici de uscare optimizate, precum uscarea liofilă sau schimbul secvențial de solvenți, pentru a păstra morfologia bastonaș și a îmbunătăți dispersia.

Structura CNC modificat cu MDI a prezentat modificări semnificative, inclusiv porozitate crescută, spații goale mai mari și clustere mai puțin compacte comparativ cu CNC-ul nemodificat. Aceste schimbări indică faptul că interacțiunea MDI cu CNC, implicând asprirea suprafeței și procese de reticulare, a dus la o structură mai deschisă și neregulată.

Modificarea suplimentară cu ulei de ricin a produs o suprafață mai netedă și o morfologie mai compactă, menținând totuși porozitatea și flexibilitatea. Prezența uleiului de ricin în matricea CNC-MDI pare să susțină dezvoltarea unei rețele elastice și flexibile.

Per ansamblu, analiza SEM arată că tratamentele cu MDI și ulei de ricin influențează considerabil asprimea suprafeței, porozitatea și dispersia CNC-urilor. Aceste modificări sporesc proprietățile mecanice, precum elasticitatea și flexibilitatea, evidențiind în același timp schimbările structurale rezultate din interacțiunile chimice. Rezultatele subliniază necesitatea optimizării proceselor de uscare și reacție pentru a controla mai bine morfologia finală și dispersia materialelor CNC.

4.8.7. FTIR Analysis of CNC- PLA Nanocomposites

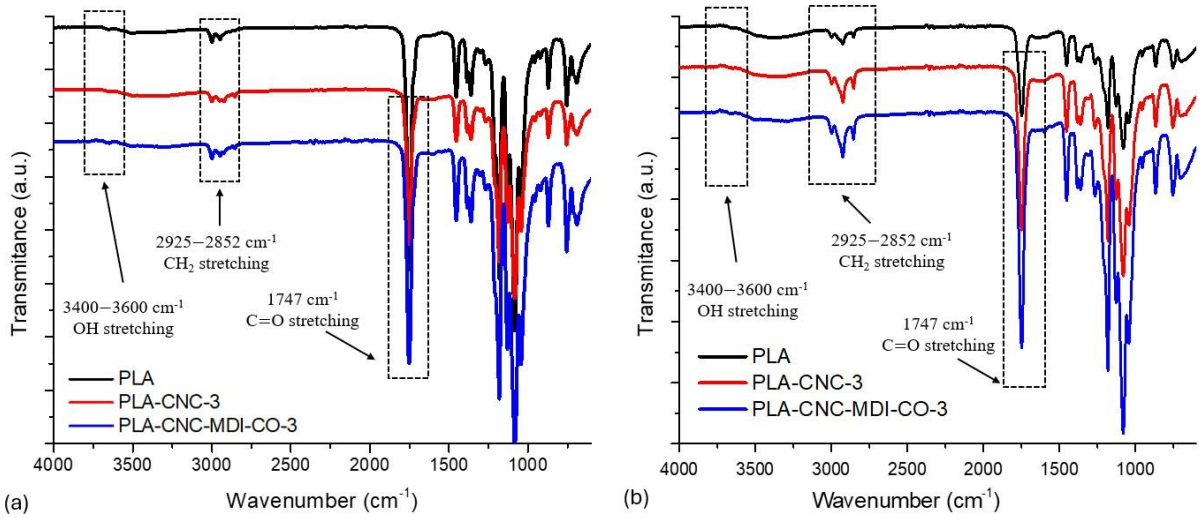


Figura 4.14. Spectrele FTIR ale PLA nemodificat și ale compozitelor PLA modificate, obținute prin (a) turnare din soluție (solvent casting, SC) și (b) emulție Pickering (Pickering emulsion, PE).

Analiza FTIR reflectă interacțiunile moleculare și dispersia aditivilor în probele de PLA, PLA-CNC și PLA-CNC-MDI-CO, preparate prin metodele SC și PE. Apariția unor vârfuri cheie, cum ar fi întinderea C=O (~1700 cm^{-1}) și întinderea C-O-C (1000–1200 cm^{-1}), este mai pronunțată după adăugarea CNC-urilor și funcționalizarea cu MDI-ulei de ricin, ceea ce indică integrarea reușită a aditivilor. În probele obținute prin PE, vârfurile sunt mai ascuțite și bine definite, sugerând o organizare moleculară superioară, dispersie mai bună și interacțiuni interfațiale mai puternice decât în probele SC, unde vârfurile mai late indică o distribuție mai neomogenă. Metoda PE evidențiază cel mai ridicat procent de interacțiuni chimice și, implicit, o omogenitate mai mare a compozitului comparativ cu SC.

4.8.8. Analiza DSC a nanocompozitelor CNC-PLA

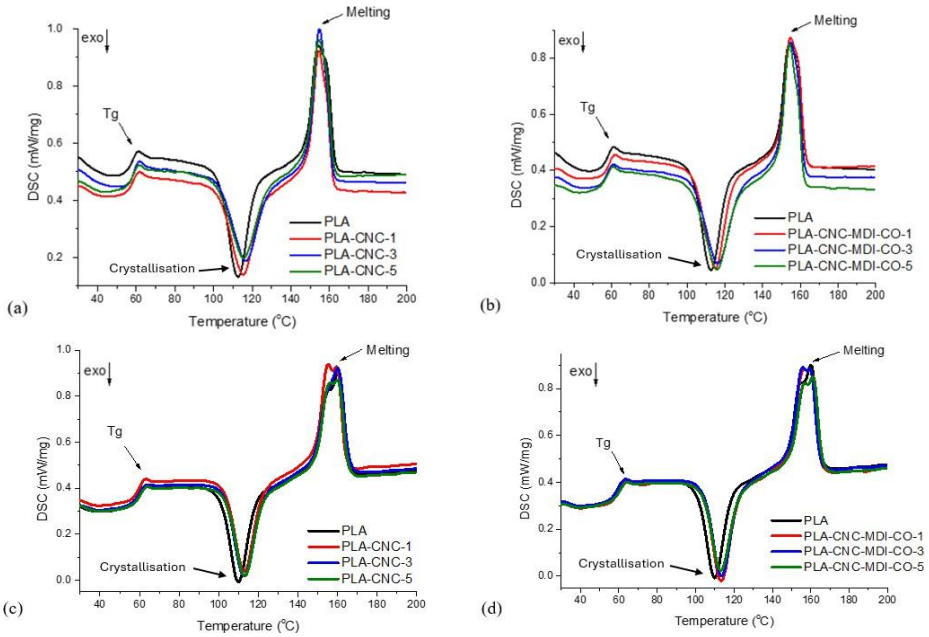


Figura 4.15. Profiluri DSC ale probelor (a) PLA cu CNC ne-modificat (SC), (b) PLA cu CNC modificat (SC), (c) PLA cu CNC ne-modificat (PE) și (d) PLA cu CNC modificat (PE).

Tabel 5. Parametrii termici ai probelor pentru metodele de turnare prin solvenți (SC) și emulsie Pickering (PE).

Sample	**ΔH_{cc} (J/g)**		**T_{cc} (°C)**		**ΔH_m (J/g)**		**T_m (°C)**		**T_g (°C)**		**χ (%)**	
	SC	**PE**	**SC**	**PE**	**SC**	**PE**	**SC**	**PE**	**SC**	**PE**	**SC**	**PE**
PLA	32.1	29.05	112.8	110.0	29.9	34.23	154.0	160.1	57.8	57.2	32.2	36.8
PLA-CNC-1	33.1	30.15	115.3	113.1	26.7	34.44	154.5	159.5	58.5	58.1	28.7	37.0
PLA-CNC-3	29.9	30.78	116.3	113.0	28.1	36.54	154.7	160.1	58.2	58.4	30.2	39.3
PLA-CNC-5	30.8	28.27	115.5	113.3	28.6	33.29	154.5	160.0	58.3	58.9	30.8	35.8
PLA-CNC-MDI-CO-1	30.8	29.40	115.1	113.4	29.3	35.27	154.6	159.5	58.6	57.6	31.5	37.9
PLA-CNC-MDI-CO-3	30.9	32.09	116.2	113.6	28.4	34.53	154.8	159.4	57.2	57.9	30.5	37.1
PLA-CNC-MDI-CO-5	30.6	29.77	115.8	113.3	27.8	32.58	154.4	161.1	57.6	58.2	29.9	35.0

Rezultatele analizei DSC a nanocompozitelor PLA-CNC, preparate prin metodele de turnare prin solvenți (SC) și emulsie Pickering (PE), au evidențiat caracteristici termice importante. Temperatura de tranziție sticloasă (Tg) a fost similară pentru ambele metode; totuși, metoda PE a îmbunătățit considerabil cristalinătatea și proprietățile termice. Astfel, probele obținute prin PE au prezentat o cristalință mai bună, nanoparticulele acționând ca site-uri de nucleare pentru dezvoltarea structurilor ordonate, ceea ce a condus la o entalpie de topire (ΔHm) mai mare și o stabilitate termică superioară. În schimb, probele SC au arătat o cristalință mai scăzută, cu o entalpie mai largă de cristalizare la rece (ΔHcc) și o temperatură mai mare a cristalizării la rece (Tcc), indicând regiuni mai amorfe. Îmbunătățirea cristalizării și a proprietăților termice în metoda PE se datorează dispersiei mai bune a particulelor și creșterii nucleării, în timp ce efectul de plasticizare oferit de uleiul de ricin a contribuit, de asemenea, la răspunsul termic. Tg a fost aceeași pentru ambele metode.

4.8.9. TGA a Nanocompozitelor CNC-PLA

Table 6. Percentage decomposition of neat PLA and PLA-CNC composites through solvent casting and Pickering emulsion.

Sample	$T_{d5\%}$ (°C)		$T_{d10\%}$ (°C)		T_{max} (°C) from DTG		(%) Mass Loss	
	SC	**PE**	**SC**	**PE**	**SC**	**PE**	**SC**	**PE**
PLA	124	331.3	304	341.8	367	367.4	99.95	99.82
PLA-CNC-1	122	293.5	275	313.8	353	361.9	98.94	99.27
PLA-CNC-3	120	301.6	277	321.4	345	361.8	98.56	99.98
PLA-CNC-5	123	284.1	274	301.0	332	350.8	98.06	98.14
PLA-CNC-MDI-CO-1	128	310.8	290	324.2	354	361.6	99.01	97.26
PLA-CNC-MDI-CO-3	136	301.4	297	317.7	358	361.5	99.41	99.64
PLA-CNC-MDI-CO-5	134	299.1	285	317.8	358	361.4	98.70	98.55

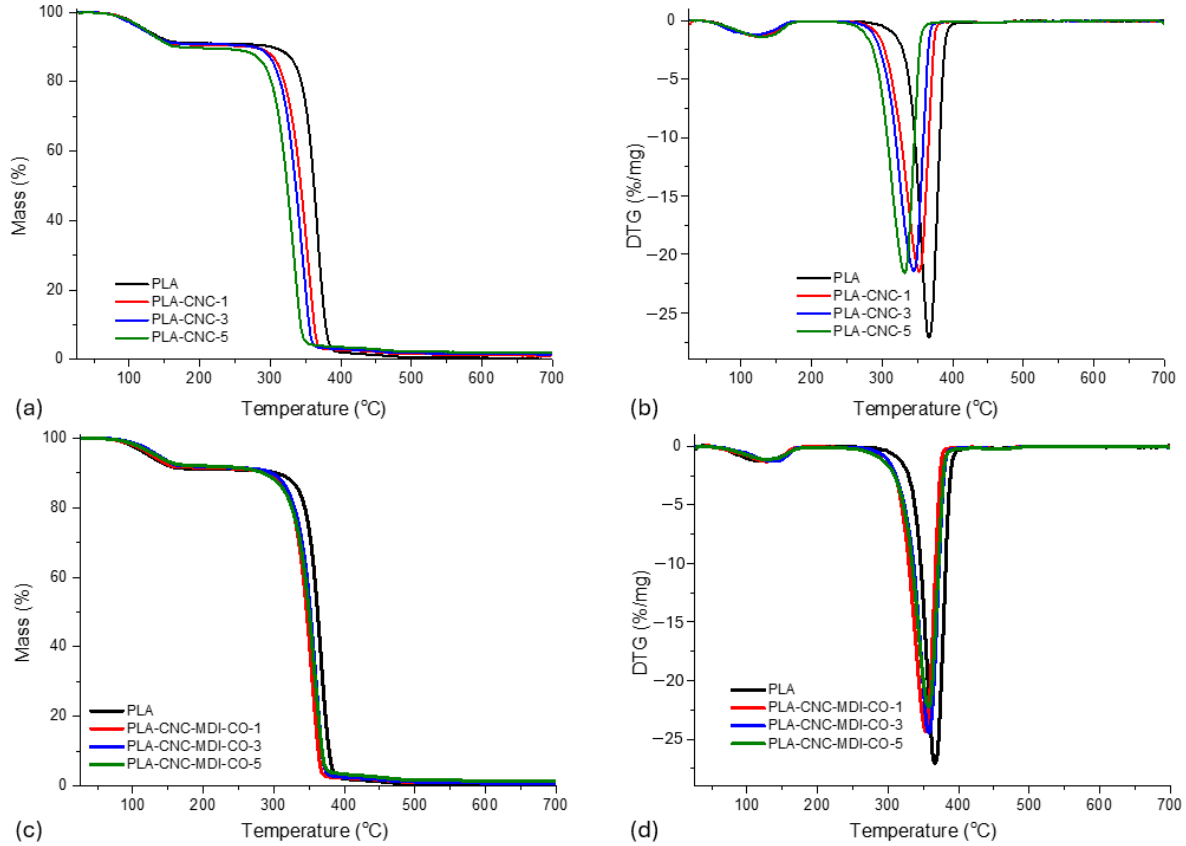


Figura 4.16. (a–d) Analiza termogravimetrică (TGA) și curbele termogravimetrice derivate (DTG) pentru acidul polilactic (PLA) și compozitele PLA obținute prin metoda turnării din soluție (solvent casting).

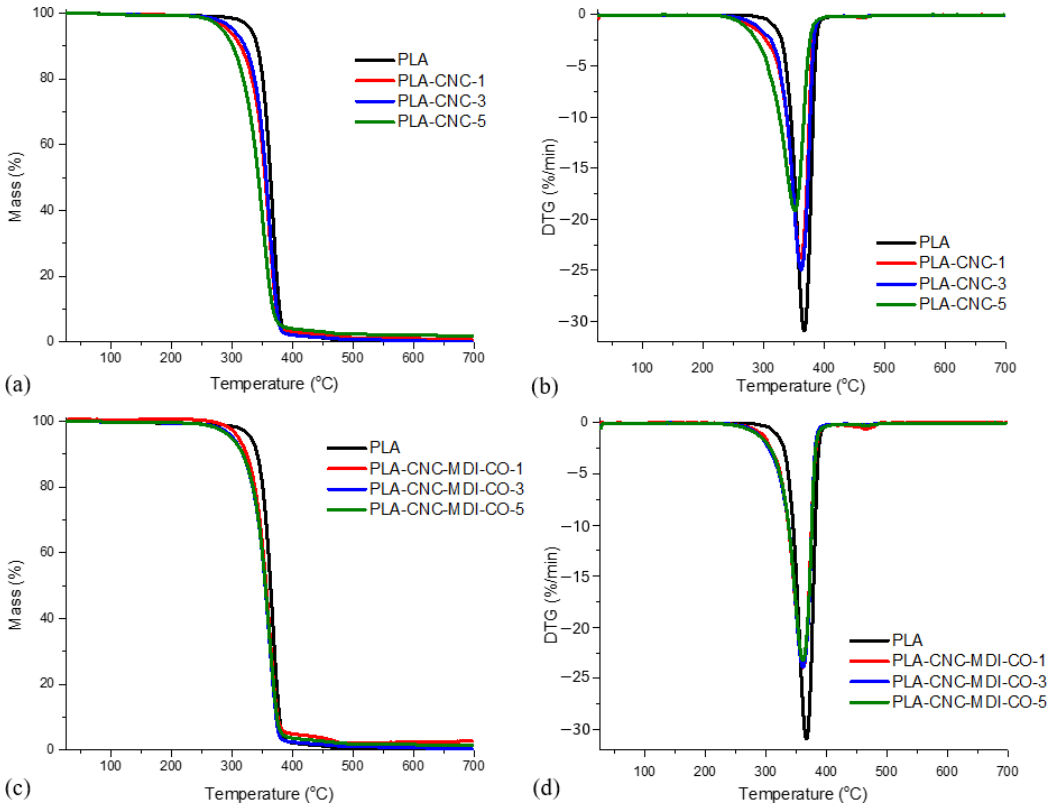


Figura 4.17. (a–d) Analiza termogravimetrică (TGA) și curbele termogravimetrice derivate (DTG) pentru acidul polilactic (PLA) și compozitele PLA obținute prin emulsie Pickering (PE).

Analizele TGA și DTG ale probelor PLA-CNC și PLA-CNC modificate, obținute prin metoda solvent-casting, oferă o imagine generală asupra comportamentului lor de degradare termică. PLA neat prezintă degradare termică în intervalul 100–360°C, cu o rată maximă de degradare la 367°C. Adăugarea CNC determină ușoare scăderi ale temperaturilor de degradare, PLA-CNC-3 prezentând cea mai scăzută stabilitate termică. Modificarea cu MDI și ulei de ricin schimbă comportamentul degradării; totuși, tendința generală nu este afectată semnificativ. Probele modificate, cu pierdere de masă similară sau ușor mai mică decât PLA neat, arată o rezistență termică mai bună în PLA-CNC-MDI-CO.
Proprietățile termice ale compozitelor obținute prin emulsii Pickering: PLA neat din acest set de probe prezintă o stabilitate termică ridicată, degradându-se între 300–372°C. În general, adăugarea de CNC reduce stabilitatea termică a compozitului; totuși, incorporarea MDI-CO îmbunătățește stabilitatea termică, la 1% CNC apropiindu-se de PLA neat. Conținuturi mai mari de CNC (3% și 5%) reduc stabilitatea termică; cu adăugarea MDI-CO, proprietățile se îmbunătățesc. Per ansamblu, metoda emulsiei Pickering se dovedește mai eficientă decât metoda solvent-casting în ceea ce privește stabilitatea termică odată cu adăugarea MDI-CO.

4.8.10. Teste Mecanice ale Nanocompozitelor PLA-CNC

Tabel 7. Testele mecanice ale probelor obținute prin metodele de turnare cu solvent și emulsie Pickering.

Sample	Solvent Casting			Pickering Emulsion		
	Young Modulus (MPa)	Tensile Strain (%)	Tensile Stress (MPa)	Young Modulus (MPa)	Tensile Strain (%)	Tensile Stress (MPa)
PLA	1340.0 ± 21.6	23.5 ± 0.6	20.3 ± 0.3	2764.0 ± 53.2	3.97 ± 0.65	49.7 ± 1.2
PLA-CNC-1	1034.6 ± 30.7	17.6 ± 0.5	20.1 ± 0.5	2825.2 ± 78.0	1.45 ± 0.12	35.2 ±3.8
PLA-CNC-3	860.0 ± 27.7	11.0 ± 0.6	18.6 ± 0.5	2710.8 ± 87.5	1.12 ± 0.10	27.0 ± 2.2
PLA-CNC-5	906.7 ± 46.8	9.8 ± 0.6	18.4 ± 0.5	2635.6 ± 76.9	0.82 ± 0.14	20.8 ± 3.8
PLA-CNC-MDI-CO-1	1082.7 ± 20.6	8.4 ± 0.5	20.6 ± 0.3	2325.6 ± 29.3	1.87± 0.14	30.8 ± 1.2
PLA-CNC-MDI-CO-3	1260.0 ± 20.5	5.0 ± 0.4	18.1 ± 0.3	2452.0 ± 59.6	1.05 ± 0.16	23.7 ± 3.3
PLA-CNC-MDI-CO-5	1062.7 ± 18.3	5.3 ± 0.3	13.5 ± 0.2	2338.0 ± 79.9	0.78 ± 0.13	17.6 ± 3.1

Analiza se concentrează pe proprietățile mecanice ale PLA-ului neat și ale compozitelor sale cu nanocristale de celuloză (CNC) și CNC modificat, care sunt produse prin tehnici de turnare în solvent (SC) și emulsie Pickering (PE) la diferite concentrații. Din rezultate se poate observa că alungirea la rupere a compozitelor de PLA scade în general odată cu creșterea conținutului de CNC. După adăugarea de CNC sau CNC modificat, aceasta scade de la 20,3 MPa la 13,5 MPa pentru metoda SC și de la 49,7 MPa la 17,7 MPa pentru metoda PE. Odată cu adăugarea de CNC, deși rigiditatea se îmbunătățește, flexibilitatea și rezistența la tracțiune se reduc datorită structurii sale rigide de rețea.

În cazul metodei de turnare în solvent, se înregistrează, de exemplu, o creștere moderată a rigidității pentru PLA-CNC-3 cu 860,0 MPa, dar flexibilitatea va fi redusă drastic în comparație cu PLA-ul pur. Similar, creșterea rigidității în metoda emulsiei Pickering continuă doar până la un anumit conținut de CNC și apoi scade dincolo de acel punct. Adăugarea de MDI și ulei de ricin restabilește parțial flexibilitatea și rezistența la tracțiune. Acest lucru a îmbunătățit de asemenea rigiditatea probelor turnate în solvent, deși aceasta a rămas mai mică în comparație cu cea a PLA-ului pur. O dispersare slabă a CNC, MDI și CO poate duce la o legătură interfacială slabă, ceea ce scade proprietățile mecanice ale compozitelor.

Compozitul PLA-CNC-MDI-CO-1 oferă o combinație optimă de rigiditate, rezistență la tracțiune și alungire, ceea ce îl face foarte potrivit pentru ambalaje semirigide sau flexibile. Echilibrul său între flexibilitate, rezistență moderată și rentabilitate îl face o alegere excelentă pentru aplicații precum folii alimentare și cartoane de capacitate medie.
Comparând cele două metode de sinteză, tehnica emulsiei Pickering arată rezultate superioare datorită dispersiei îmbunătățite și interacțiunii mai bune între matricea de PLA și aditivi.
În general, rezultatele indică faptul că adăugarea de MDI și CO la compozitele cu CNC îmbunătățește proprietățile acestora pentru ambalaje flexibile și semirigide, oferind o alternativă mai ecologică și mai economică în comparație cu PLA-ul pur.

4.8.11. Analiza unghiului de contact (CA) a nanocompozitelor PLA-CNC.

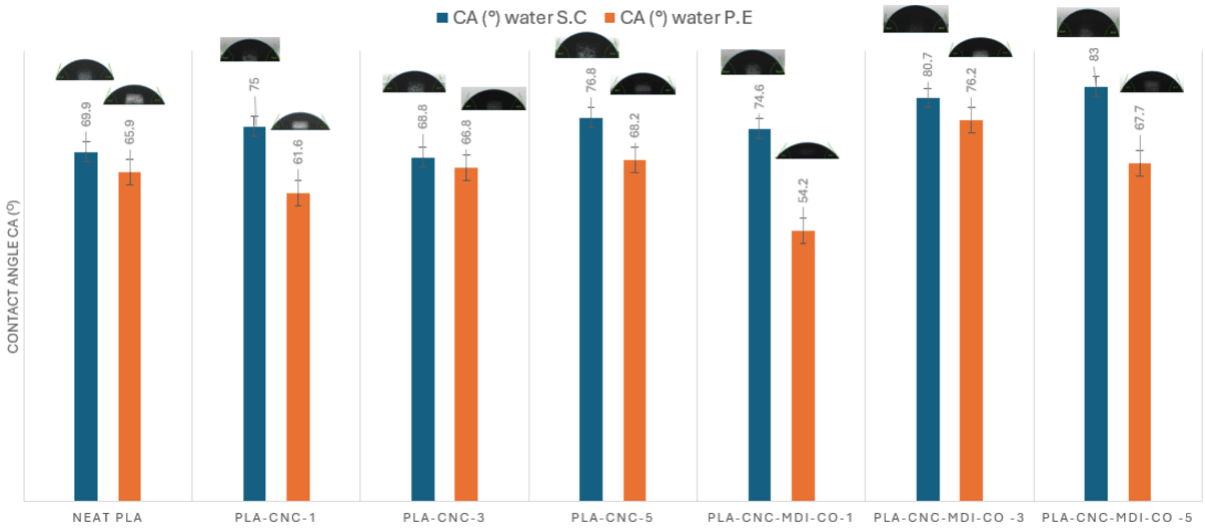


Figura 4.18. Unghiul de contact cu apa al PLA-ului neat și al compozitelor de PLA obținute prin metodele de turnare în solvent și emulsie Pickering.

Acest studiu prezintă hidrofobicitatea și capacitatea de umezire a compozitelor pe bază de PLA cu CNC, CNC modificat, MDI și ulei de ricin. Îmbunătățirea hidrofobicității sporește rezistența la apă și, astfel, îmbunătățește rezistența mecanică a ambalajului.

PLA-ul neat a avut un unghi de contact relativ mai scăzut de 69,9°, în timp ce CNC-ul și CNC-ul modificat au crescut hidrofobicitatea. Adăugarea uleiului de ricin a sporit și mai mult acest efect, întrucât uleiul de ricin însuși are o natură hidrofobă; unghiurile de contact au crescut semnificativ.

Metoda emulsiei Pickering produce suprafețe mai hidrofile la concentrații mici de CNC, dar generează suprafețe hidrofobe la concentrații mai mari de MDI și ulei de ricin. Metoda de turnare în solvent produce, în general, suprafețe mai hidrofobe, în special la concentrații mai ridicate de CNC și MDI/ulei de ricin. Structurile de suprafață diferite obținute prin fiecare metodă influențează capacitatea de umezire a compozitelor.

4.8.12. Analiza SEM a Nanocompozitelor PLA-CNC

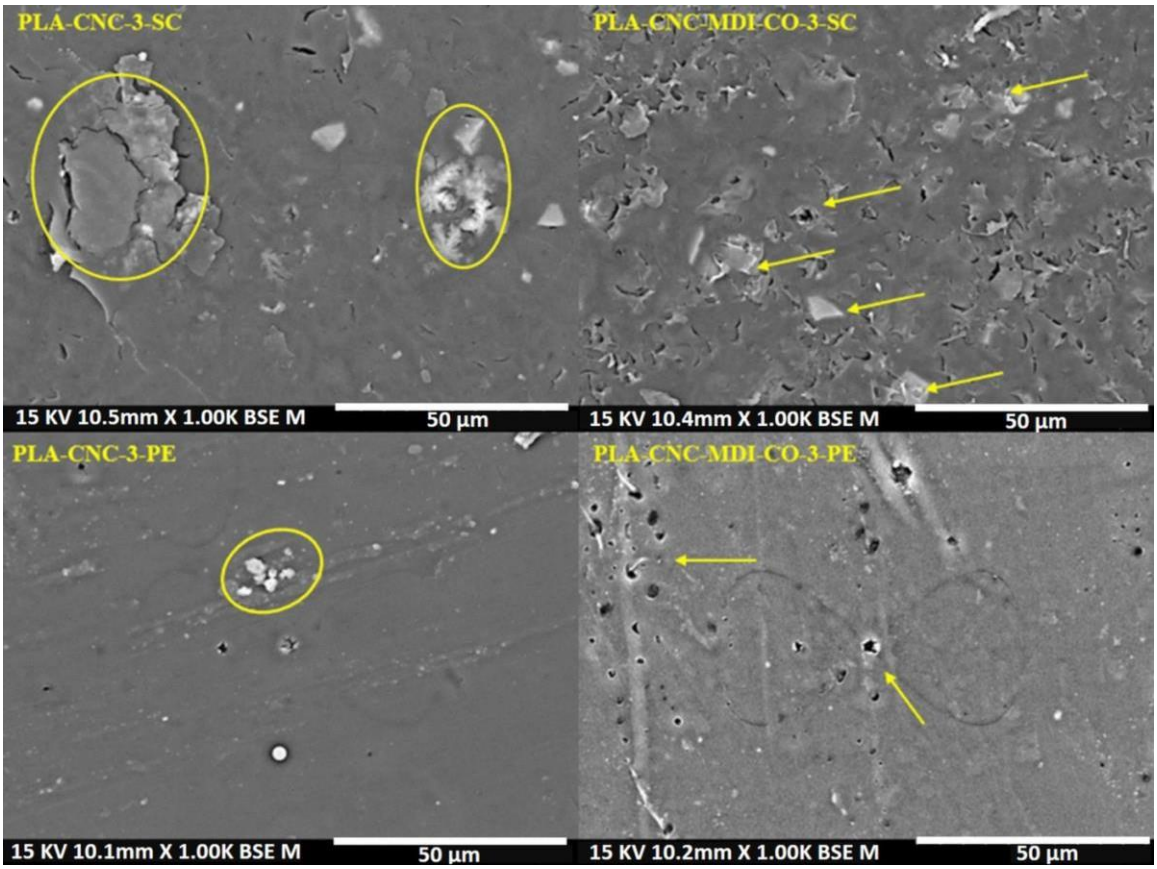


Figura 4.19. Imagini SEM ale probelor de PLA-CNC și PLA-CNC modificat, preparate prin metodele de turnare în solvent (SC) și emulsie Pickering (PE), cu o concentrație de 3% masă.

Morfologia compozitelor din PLA a fost caracterizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). În consecință, au putut fi observate diferențe considerabile în morfologia suprafeței între probele de PLA-CNC și PLA-CNC modificat (cu un conținut de 3% masă), în funcție de metodele diferite de preparare. Proba PLA-CNC-3-SC, preparată prin metoda turnării în solvent (SC), a prezentat o suprafață aspră cu aglomerate vizibile, ceea ce indică faptul că nanocristalele de celuloză nu au fost bine dispersate și s-au aglomerat puternic. În schimb, proba PLA-CNC-3-PE, preparată prin metoda emulsiei Pickering (PE), a avut o suprafață mai netedă, indicând o distribuție mai omogenă a nanocristalelor. Aceasta ar putea fi motivul pentru îmbunătățirea performanței de barieră și a rezistenței mecanice.

Suprafața probei PLA-CNC-MDI-CO-3-SC, preparată prin metoda turnării în solvent, a fost mai heterogenă, cu formațiuni neregulate care evidențiază microstructura complexă rezultată prin adăugarea izocianatului și a uleiului de ricin. Pe de altă parte, proba PLA-CNC-MDI-CO-3-PE, preparată prin metoda emulsiei Pickering, a avut o suprafață mai netedă, dar cu unele formațiuni neregulate datorate componentelor adăugate. Aceste observații confirmă faptul că metoda de preparare și aditivii au o influență semnificativă asupra microstructurii și proprietăților compozitelor din PLA.

4.9. Concluzii

Acest studiu s-a concentrat pe modificarea CNC cu MDI și ulei de ricin, îmbunătățindu-i compatibilitatea și adeziunea interfacială, așa cum au relevat analizele FTIR și XPS. Cu toate acestea, aglomerarea CNC-ului în timpul preparării și uscării a dus la formarea unor microparticule mari în loc de nanoparticule, ceea ce a afectat negativ proprietățile mecanice, în special pentru probele preparate prin metoda turnării în solvent. Testele unghiului de contact au arătat o hidrofobicitate redusă odată cu adăugarea uleiului de ricin, în timp ce analiza termică a indicat o stabilitate bună. Studiile SEM au evidențiat o creștere a porozității și a rugozității suprafeței, ceea ce a sporit flexibilitatea și performanța mecanică.

A doua parte a lucrării a comparat două metode de preparare: turnarea în solvent (SC) și emulsia Pickering (PE). Metoda PE a oferit o dispersie superioară a CNC în matricea de PLA, conform rezultatelor FTIR și SEM. Probele PE au prezent o cristalinitate îmbunătățită, o stabilitate termică sporită și o creștere cu 15% a cristalinității, cu o stabilitate termică superioară – degradându-se la 335°C față de 320°C în cazul probelor SC. Proba PLA-CNC-MDI-CO-1 obținută prin metoda PE a realizat un echilibru între rigiditate, ductilitate și rezistență la tracțiune, fiind ideală pentru aplicații care necesită flexibilitate și rezistență moderate. Probele PE au prezentat de asemenea o hidrofobicitate sporită prin îmbunătățirea dispersiei.

Rezultatele obținute în acest studiu indică faptul că metoda PE este o abordare mai eficientă pentru îmbunătățirea proprietăților moleculare, termice și mecanice ale compozitelor CNC-PLA, destinatelor materialelor biodegradabile de ambalare. Studiile viitoare se vor concentra pe optimizarea concentrațiilor de CNC, MDI și ulei de ricin, precum și pe îmbunătățirea problemelor de aglomerare a CNC-ului pentru a obține o dispersie și performanțe superioare.

CONCLUZII GENERALE

Această teză abordează extracția, funcționalizarea suprafeței și integrarea nanomaterialelor din celuloză (CNC și CNF) pentru a îmbunătăți proprietățile compozitelor biodegradabile din acid polilactic, în special pentru ambalaje durabile. Nanoceluloza de înaltă calitate a fost extrasă cu succes din fibre de bumbac prin hidroliză acidă și hidroliză enzimatică, aceasta din urmă oferind o opțiune mai prietenoasă cu mediul. Modificările de suprafață, inclusiv injertarea cu acid acrilic și furfuril amină prin reacții Diels-Alder și adiție Michael, au dus la un produs cu hidrofobicitate sporită și dispersabilitate îmbunătățită în solvenți organici. Mai mult, CNC-urile modificate cu ulei de ricin și MDI au îmbunătățit semnificativ proprietățile mecanice și de barieră ale compozitelor din PLA.
Studiul a comparat două metode de preparare, turnarea în solvent (SC) și emulsia Pickering (PE), constatând că metoda PE a oferit o dispersie mai bună și a redus aglomerarea CNC-ului în matricea de PLA. Compozitele pe bază de PE au prezentat o rezistență la tracțiune, o cristalinitate și o stabilitate termică sporite în comparație cu probele pe bază de SC. În mod deosebit, metoda PE a rezultat într-o creștere cu 15% a cristalinității, îmbunătățind proprietățile mecanice și făcând compozitele mai potrivite pentru aplicații scalabile de ambalaje durabile.
Încorporarea CNC-urilor modificate a îmbunătățit, de asemenea, semnificativ hidrofobicitatea și proprietățile generale ale compozitelor din PLA, făcându-le candidați ideali pentru aplicații de ambalare.

Cercetările viitoare ar trebui să se concentreze pe optimizarea metodelor de extracție prietenoase cu mediul, îmbunătățirea dispersiei CNC-ului și dezvoltarea în continuare a tehnicilor de modificare a suprafeței pentru a extinde utilizarea acestor materiale dincolo de ambalaje, cum ar fi în biomedicină și stocarea energiei.
În general, acest studiu demonstrează potențialul nanocelulozei ca material durabil și pune bazele pentru progresele viitoare în tehnologiile de compozite biodegradabile.

REFERINȚE SELECTIVE

C-1/4. Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties, and nanocomposites. Chem. Soc. Rev. 40, 3941.

C-1/9. M. Badiei, N. Asim, J. M. Jahim, and K. Sopian, "Comparison of chemical pretreatment methods for cellulosic biomass," APCBEE Procedia, vol. 9, pp. 170–174, 2014.

C-1/13. Ni, Y., & He, Z. Review: using magnesium hydroxide as the alkali source for peroxide bleaching of mechanical pulps-process chemistry and industrial implementation. Nordic Pulp & Paper Research Journal, vol. 25, no. 2, pp. 170–177, 2010.

C-3/10. Beltramino, F.; Roncero, M.B.; Vidal, T.; Torres, A.L.; Valls, C. Increasing yield of nanocrystalline cellulose preparation process by a cellulase pretreatment. *Bioresour. Technol.* **2015**, *192*, 574–581. [Google Scholar] [CrossRef]

C-3/11. Han, X.; Wang, J.; Wang, J.; Ding, L.; Zhang, K.; Han, J.; Jiang, S. Micro- and nano-fibrils of manau rattan and solvent-exchange-induced high-haze transparent holocellulose nanofibril film. *Carbohydr. Polym.* **2022**, *298*, 120075. [Google Scholar] [CrossRef]

C-3/14. Pandi, N.; Sonawane, S.H.; Kishore, K.A. Synthesis of cellulose nanocrystals (CNCs) from cotton using ultrasound-assisted acid hydrolysis. *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *70*, 105353. [Google Scholar] [CrossRef]

C-3/15. Thambiraj, S.; Shankaran, D.R. Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *412*, 405–416. [Google Scholar] [CrossRef]

C-4/36. Gonzalez Ortiz, D.; Pochat-Bohatier, C.; Cambedouzou, J.; Bechelany, M.; Miele, P. Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications. *Engineering* **2020**, *6*, 468–482. https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.017.

C-4/53. Zhang, Y.; Cui, L.; Xu, H.; Feng, X.; Wang, B.; Pukánszky, B.; Mao, Z.; Sui, X. Poly(lactic acid)/cellulose nanocrystal composites via the Pickering emulsion approach: Rheological, thermal and mechanical properties. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *137*, 197–204. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.204.

C-4/74. de Carvalho-Guimarães, F.B.; Correa, K.L.; de Souza, T.P.; Rodríguez Amado, J.R.; Ribeiro-Costa, R.M.; Silva-Júnior, J.O.C. A Review of Pickering Emulsions: Perspectives and Applications. *Pharmaceuticals* **2022**, *15*, 1413. https://doi.org/10.3390/ph15111413.

Publicații științifice

Articole în reviste științifice

Paper I

A Comparative Study of the Impact of the Bleaching Method on the Production and Characterization of Cotton-Origin Nanocrystalline Cellulose by Acid and Enzymatic Hydrolysis

Polymers 2023, 15(16), 3446; https://doi.org/10.3390/polym15163446

Submission received: 30 June 2023 / Revised: 11 August 2023 / Accepted: 13 August 2023 / Published: 18 August 2023

Paper II

Nanocrystalline Cellulose Modification with Acrylic Acid and Furfuryl Amine Through Diels-Alder and Michael Addition Reactions.

U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 86, Iss. 2, 2024. ISSN 1454-2331

Paper III

Comparative Analysis of Solvent Casting and Pickering Emulsion Techniques for Improving the Mechanical Properties of Surface-Modified Cellulose Nanomaterial-Reinforced Polylactic Acid Composites

Polymers 2024, 16(23), 3406; https://doi.org/10.3390/polym16233406

Submission received: 4 November 2024 / Revised: 23 November 2024 / Accepted: 26 November

2024 / Published: 3 December 2024