



ACADEMIA ROMÂNĂ
SCOSAAR

Anexa nr.6

REZUMATUL TEZEI DE ABILITARE

MATERIALE AVANSATE CU APLICATII IN INDUSTRIE SI PROTECTIA MEDIULUI

Domeniul de abilitare: *Chimie*

Autor: **PLEȘU Nicoleta-Simona**

Prezenta teza de abilitare intitulata „MATERIALE AVANSATE CU APLICATII IN INDUSTRIE SI PROTECTIA MEDIULUI” rezuma activitatea mea dupa sustinerea tezei de doctorat si primirea titlului stiintific de Doctor in domeniul Ingineriei Chimice in baza Ordinului nr. 3876 din 19.06.2004 emis de Ministerul Educatiei si Cercetarii.

Activitatea de cercetare stiintifica ce face obiectul acestei teze cuprinde doua dintre pricipalele directii de cercetare referitoare la obtinerea de polimeri nanostructurati cu proprietati speciale si la studiul proceselor de coroziune a fierului si aliajelor de fier, in prezenta unor inhibitori de tipul compusilor organici cu fosfor.

Temele de cercetare au avut la baza un scop, acela de a limita sau mai bine spus de a proteja resursele naturale, care sunt esentiale pentru a mentine ritmul nostru de viata. Resursele naturale

nu sunt inepuizabile, sunt in scadere si ca urmare se impun masuri de a diminua risipa in exploatare, de a gasi variante adecvate de inlocuire. Polimerii conductori intrinseci cunoscuti si sub numele de „metale sintetice” au deschis un nou domeniu optimist de studiu in inlocuirea conductorilor metalici clasici. Acesti polimeri poseda avantajele tipice polimerilor: densitate mica, prelucrabilitate usoara (in folii, filme sau fire), pret avantajos, dar si cele aduse de caracterul metalic proprietati electrice, electronice, optice si magnetice. Ca urmare, cercetarile abordate au vizat un domeniu actual si intens studiat: domeniul polimerilor cu proprietati speciale, polimeri cunoscuti si sub numele de metale sintetice. Pe langa acesti posibili inlocuitori ai metalelor, o alta tema de cercetare a vizat protejarea metalelor in special a fierului si aliajelor sale, de a inhiba coroziunea acestora si a prelungi durata de exploatare a structurilor metalice pentru consumul industrial sau civil. In acest scop s-au testat compusi organici ca potentiali agenti inhibitori, dar si pelicule organice.

Teza este structurata in doua sectiuni:

- *sectiunea I* prezinta realizările stiintifice importante in domeniile de cercetare abordate, bazate pe rezultatele a zece lucrari ISI selectate;
- *sectiunea II* prezinta cele mai importante rezultate profesionale dupa obtinerea titlului de doctor si pana in prezent: 80 de articole publicate in reviste ISI indexate (h-index 16), 4 carti si 3 capitole de carte, responsabil de proiect din parte institutului pentru 2 proiecte de cercetare si membru in echipa de cercetare in 11 proiecte.

În aceasta teza de abilitare, este prezentata in contextul actual al cercetarii stiintifice din domeniu pe plan international, munca efectuata de candidata subliniind, in mod documentat, importanta si noutatea contributiilor sale. In plus, sunt prezentate realizările academice si profesionale, cum ar fi coordonarea stagiilor de cercetare, managementul proiectelor, organizarea tezelor de licenta, activitati de revizie si editoriale. Aceste realizari demonstreaza o capacitate buna a candidatei de a organiza echipe de cercetare si de a supraveghea activitatilor didactice.

Sectiunea I cuprinde principalele realizari stiintifice in domeniul de cercetare abordat structurate in 2 capitole:

- contributii la sinteza, caracterizarea si aplicatiile polimerilor conductori;
- contributii la studiul proprietatilor anticorozive ale compusilor organici cu fosfor.

Capitolul 1 prezinta directiile de cercetare care au fost initiate in colaborare cu Universitatea Politehnica din Timisoara. Cercetarile efectuate au avut ca scop, analizarea unor

aspecte teoretice privind, pe de o parte, principiile de baza ale transportului de sarcina in polimeri si pe de alta parte sinteza chimica, electrochimica si aplicatiile polimerilor conductori.

Subcapitoul 1.1 descrie importanta si stadiul actual al cercetarilor in domeniul de cercetare abordat.

Subcapitolul 1.2 prezinta studiile efectuate pentru sintetizarea polianilinei (PANI) cu structura nanofibrilara. Se analizeaza separat factorii care afecteaza morfologia PANI, astfel incat sa se gaseasca conditiile care genereaza morfologia fibrilara. Influenta naturii electrozului si a sistemului electrolit suport asupra procesului de electropolimerizare a anilinei (concentratia acidului si raportul molar monomer/acid si natura substratului metalic). Rezultatele au demonstrat ca nanofibrele de PANI pot fi obtinute electrochimic pe o varietate de materiale de electrozi, in conditii specifice pentru fiecare substrat (nichel, nichel scheletat si niobiu). Modificarile morfologice induc diferite proprietati ale filmelor de polianilina. Filmele depuse la viteze de scanare mai mici arata valori mari ale capacitatii legate de suprafata, datorita cresterii atat a grosimii cat si a suprafetei electrochimice active si se presupune ca provin dintr-o combinatie optima de transport de sarcina intra-lant si inter-lant. Filmele de PANI nanostructurate obtinute au valorile capacitatii mult mai mari, decat cele cu structura granulara, ceea ce sugereaza o capacitate a filmelor de PANI de a stoca sarcini electrice. In reactia de electropolimerizare concentratia de anilina are un efect redus asupra structurii PANI, doar grosimea peliculei creste cu cresterea concentratiei de anilina. Filmele de PANI obtinute in solutii cu o concentratie scazuta de acid arata o nucleiere eterogena, si o morfologie granulara asemanatoare coralilor. La rapoarte molare anilina/acid mari, filmul polimeric depus pe electrod prezinta un strat inferior, compact si un strat superior compus din nanofibre scurte si foarte ramificate si din particule granulare. La concentratii ridicate de acid filmul de PANI prezinta o structura clara nanofibrilara. Temperatura influeneaza proprietatile electrice ale filmelor. Filmul de PANI depus pe Pt este in stare conductiva in intreg domeniul de potential studiat, iar cu cresterea temperaturii, domeniul conductiv devine limitat intre 0,3 si 0,5 V.

Subcapitoul 1.3. prezinta aplicatiile PANI sintetizata pe diversi electrozi ca Ni, Ni scheletat si Nb, cat si a PANI sintetizata chimic. A fost studiata posibilitatea de utilizare a PANI dar si a polianilinei cu grupari functionale de tip boronic (PABA) pentru o varietate de scopuri. Acestea includ crearea de senzori pentru diversi analiti de exemplu biosenzori de dopamine, capacitatea de adsorbție a poluantilor cu coloranti azoici, imbunatatirea caracteristicilor electrolitilor solizi pentru

baterii uscate si efect catalitic pentru evolutia reactiei de degajare a hidrogenului (HER). Rezultatele obtinute pe electrodul Ni scheletat/PABA pot fi utilizate pentru detectarea dopaminei (DA) in intervalul de concentratie 10^{-5} si 10^{-10} mol L⁻¹ in solutie apoasa de tampon fosfat la pH = 7,4. Panta curbelor de calibrare este mai mare pentru electrozii de Ni schelet PABA, aratand ca o suprafata specifica mai mare, iar densitatea grupelor boronice mai mare imbunatateste raspunsul sensorial. Procesul de adsorbție a colorantului de tip azo pe nanofibrele de PANI depuse electrochimic pe electrodul de Nb este bine decris de modelul Langmuir. Procesul de adsorbție decurge spontan, eficient atat prin adsorbție chimica cat si fizica. PANI preparata chimic adaugata in receptura membranelor solide pentru baterii “uscate” (solid polymer electrolytes-SPE) evita agregarea sarii, si in consecinta, concentratia de ioni liberi creste prin imbunatatirea dispersiei sarii de litiu in membrana. Rezultatele obtinute pentru reactia de evolutie a hidrogenului (HER) arata ca electrodul Ni/PANI prezinta o porozitate si o morfologie a capabila sa asigure un contact superior intre substrat si solutia de electrolit. In eliberarea hidrogenului, structura poroasa este hotaratoare, ea depinde de existenta porilor de legatura (porii ar putea fi mai mult sau mai putin regulati in geometria lor) si aduce variatii semnificative in constantelor de timp de relaxare. Pentru filmele PANI obtinute la viteze de scanare intermediare prezenta incluziunilor granulare in morfologia nanofibrilare reduce si mai mult contactele dintre lanturile PANI si ca urmare, filmele prezinta valori mai mari ale rezistentei la transferul de sarcina. Studiile referitoare la sinteza, caracterizarea si aplicatiile polimerilor conductori prezentate in aceasta teza fac obiectul a 7 articole publicate in reviste ISI, dintre care candidatul este autor sau coautor principal. O parte din rezultate au fost obtinute dintr-un proiect de cercetare in parteneriat la care candidatul a fost responsabil de proiect (Contract PNCD II Nr. 71-004/2007) si o parte in colaborare cu Universitatea Politehnica Timisoara.

Capitolul 2 cuprinde cercetarile efectuate in colaborare cu Crystal Engineering, Growth and Design Laboratory din cadrul Universitatii din Heraclion, Creta. Subcapitolul 2.1 descrie importanta si stadiul actual al cercetarilor in domeniului de cercetare abordat. Studiile de coroziune s-au axat in special pe inhibarea coroziunii fierului si a aliajelor sale. Tehnicile electrochimice le-am folosit in cercetarile efectuate care au vizat studiul proprietatilor de inhibitori de coroziune oferite de acizii tetrafosfonici (subcapitolul 2.2.), acizi difosfonici subcapitolul (2.3) si acoperiri poliesterice aditivata cu retele metalorganice cu fosfor (MOF) (subcapitolul 2.4). Curentii de coroziune variaza pentru otelul carbon imersat in solutie salina in functie de natura inhibitorului.

Curentii de coroziune scad in prezenta acizilor di si tetra fosfonici ca urmare a generarii unui strat de inhibitor bine adsorbit pe suprafata. Calitatea stratului protector depinde de lungimea lantului alchil, de capacitatea acestuia de a se impacheta si de a se lega prin legaturi P-O-Me de suprafata metalica. Acizii fosfonici se comporta ca un inhibitor de tip mixt, prin reducerea atat a reactiilor catodice cat si a celor anodice. Adausul de metal fosfonat in acoperiri polimerice poliesterice imbunatateste comportarea peliculei la coroziune. Rezultatele promitatoare obtinute cu rasina alchida care contine aditivul Mg(GLY) sugereaza ca acest tip de rasina poate fi aplicat direct pentru protectia fierului fara a fi nevoie de un strat de grund. Acest lucru nu aduce doar beneficii economice, ci si economiseste timp. Se recomanda cercetari suplimentare pentru a investiga comportamentul pe termen lung si imbatrinirea accelerata a acestor acoperiri sub expunere la UV. Intelegerea mecanismului de actiune al inhibitorilor investigati s-a realizat prin combinarea mai multor tehnici, cum ar fi spectroscopia in infrarosu, XPS, spectroscopia de impedanta, microscopia optica. Studiile referitoare la coroziune prezentate in aceasta teza fac obiectul a 3 articole publicate in reviste ISI, dintre care candidatul este autor sau coautor principal.

Sectiunea II cuprinde planurile pentru progresul si dezvoltarea carierei. Principalele directii de cercetare viitoare se doresc a fi o continuare a temelor actuale de cercetare. Prin urmare, tendintele cercetarilor mele viitoare se vor concentra pe urmatoarele: crearea de noi senzori folosind materiale pe baza de carbon, cum ar fi polimerii si nanotuburile de carbon; investigarea mecanismului de protectie coroziva oferit de compusii naturali, dar si sintetici substraturilor metalice de interes. O directie noua de cercetare vizeaza protectia mediului, re folosirea inteligenta a deseurilor, si anume recuperarea grasimilor din apele reziduale din deseuri menajere si industriale si utilizarea acizilor grasi recuperati la obtinerea de vopsele de marcaj sau semiconductoare sau la premixuri polimerice colorate.