

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
“GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI**
Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică
și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”



CERCETĂRI ALE UNOR MATERIALE HETEROSTRUCTURATE
PE BAZĂ DE HIDROXIZI DUBLU LAMELARI
ȘI APLICAȚII SPECIFICE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Doctorand: ing. Eugenia Corina TĂNASE (IGNAT)

Conducător de doctorat: prof. univ. dr. ing. Gabriela CARJA

IAȘI, 2025

UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI

R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **16.05.2025**, la ora **12:00** în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului “Cristofor Simionescu”, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“CERCETĂRI ALE UNOR MATERIALE HETEROSTRUCTURATE PE BAZĂ DE
HIDROXIZI DUBLU LAMELARI ȘI APLICAȚII SPECIFICE”**

elaborată de doamna **ing. TĂNASE (IGNAT) EUGENIA CORINA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Teodor MĂLUȚAN
Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Gabriela CĂRJĂ
Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Prof. univ. dr. habil. chim. Ioan Cezar MARCU
Universitatea din București | referent oficial |
| 4. Prof. univ. dr. ing. Dragoș Mihael CIUPARU
Universitatea Petrol – Gaze din Ploiești | referent oficial |
| 5. Prof. univ. dr. habil. ing. Maria HARJA
Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași | referent oficial |

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

RECTOR,

Prof. univ. dr. ing. Dan CAȘCAVAL

Secretar universitate,

Ing. Cristina NAGÎȚ

MULȚUMIRI

Mulțumesc din suflet, cu adâncă recunoștință, doamnei prof. univ. dr. ing. Gabriela Carja care, în calitate de conducător de doctorat, mi-a îndrumat pașii, deloc ușori, prin captivanta lume a tot ceea ce înseamnă cercetare științifică, cu talent deosebit atât din punct de vedere pedagogic, cât și profesional, un exemplu de dăruire și integritate, care mi-a oferit încredere în puterile mele de a elabora prezenta teză de doctorat.

Mulțumesc, cu admirație și profund respect, doamnei Conf. univ. dr. ing. Doina Lutic pentru sprijin generos, colaborare și susținere pe tot parcursul traseului făcut în pregătirea tezei de doctorat.

Mulțumesc, cu profundă recunoștință, membrilor comisiei de îndrumare și celor ai comisiei de analiză pentru susținerea acordată pe parcursul stagiului de doctorat.

Doresc să transmit mulțumiri și prof. univ. dr. Mihaela Mureșeanu, dr. Norica Nichita, dr. Nicoleta Lupu, dr. Gabriel Ababei, dr. Marieta Porcescu, dr. Elena Laura Ursu pentru sprijin în desfășurarea activităților de cercetare.

Colegei mele de laborator, dr. chim. Diana Gilea, îi mulțumesc din inimă pentru ajutorul, dăruirea, încurajările, suportul moral și emoțional pe care mi le-a oferit.

Mulțumesc, cu multă iubire, familiei mele care mi-a fost alături în tot acest timp, necondiționat, cu multă răbdare, înconjurându-mă cu multă dragoste, impulsionându-mă și motivându-mă ori de câte ori mă simțeam copleșită de munca asiduă depusă, reușind astfel să realizez că orice obstacol, orice probă pot fi ușor de depășit și că imposibilul poate deveni posibil când ai oameni minunați alături care te iubesc și pe care poți conta.

Cuprins

INTRODUCERE	5
ABREVIERI ȘI NOTAȚII	9
LISTĂ FIGURI ȘI TABELE	12
PARTEA I - Studiu de literatură	23
CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR ÎN DOMENIUL MATERIALELOR PE BAZĂ DE HIDROXIZI DUBLU LAMELARI ȘI HETEROSTRUCTURI DERIVATE CU APLICAȚII SPECIFICE	24
1.1. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI: STRUCTURĂ, COMPOZIȚIE ȘI PROPRIETĂȚI SPECIFICE	24
1.2. METODE DE SINTEZĂ ALE HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI	35
1.2.1. Metoda coprecipitării	36
1.2.2. Metoda schimbului ionic	38
1.2.3. Metoda reconstrucției	40
1.2.4. Metoda sol-gel	40
1.2.5. Metoda sintezei în prezența ureei	42
1.2.6. Metoda hidrotermală / solvotermală	43
1.2.7. Sinteza în prezența polioliilor	45
1.3. EFECTUL DE MEMORIE STRUCTURALĂ A HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI ROLUL SĂU ÎN OBTINEREA HETEROSTRUCTURILOR DERIVATE	46
1.4. APLICAȚII ALE HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI HETEROSTRUCTURILOR DERIVATE	49
1.4.1. Aplicații în fotocataliză	49
1.4.2. Aplicații în medicină	55
CAPITOLUL 2. TEHNICI DE CARACTERIZARE A HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI HETEROSTRUCTURILOR DERIVATE	63
2.1. CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ PRIN TEHNICA DIFRAȚIEI DE RAZE X	63
2.2. CARACTERIZAREA INTERSTRAT PRIN FT-IR / RAMAN	67
2.3. CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI COMPOZIȚIONALĂ PRIN TEHNICILE SEM, HRTEM/TEM, HAADF, EDX, BET	74
2.4. XPS CA TEHNICĂ DE CARACTERIZARE A SUPRAFEȚEI	83
2.5. UV-vis/UV-DR TEHNICI DE CARACTERIZARE A PROPRIETĂȚILOR OPTICE	85
2.6. ANALIZA TERMICĂ: TG/DTG/DTA/DSC	88
PARTEA a II-a – Rezultatele cercetărilor experimentale proprii	91

CAPITOLUL 3. HETEROSTRUCTURI NOI PE BAZĂ DE METALE PLASMONICE NOBILE / HIDROXIZI DUBLU LAMELARI SUBSTITUIȚI CU GALIU (MeNP_MgGaAl; MeNP: Au, Ag)	92
3.1. INTRODUCERE	92
3.2. MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE	93
3.2.1. Fabricarea MgGaAl și a heterostructurilor derivate Au_MgGaAl și Ag_MgGaAl	93
3.2.2. Tehnici de caracterizare	94
3.2.3. Experimente fotocatalitice	94
3.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII	96
3.3.1. Caracterizare structurală (XRD, FTIR)	96
3.3.2. Caracterizare morfologică și de compoziție (TEM, SAED, HRTEM, HAADF STEM)	99
3.3.3. Caracterizarea optică și de răspuns plasmonic prin spectrometrie UV-DR	101
3.3.4. Analiza compoziției suprafeței prin tehnica XPS	102
3.3.5. Aplicații ale MgGaAl, Au_MgGaAl, Ag_MgGaAl în fotodegradarea 4-nitrofenolului și p-diclorbenzenului în soluții apoase	103
3.4. CONCLUZII	110
CAPITOLUL 4. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI DE TIP ZnAlLDH ȘI ZnGaLDH, OXIZI MICȘTI ȘI HETEROSTRUCTURI DERIVATE Ga/ZnAlLDH ȘI Ga/ZnGaLDH	112
4.1. INTRODUCERE	112
4.2. MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE	113
4.2.1. Fabricarea ZnAlLDH și ZnGaLDH, Ga/ZnAlLDH și Ga/ZnGaLDH și a oxizilor micști derivați	113
4.2.2. Tehnici de caracterizare	114
4.2.3. Experimente fotocatalitice	115
4.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII	116
4.3.1. Caracterizare structurală prin XRD, TG/DTG/DTA	116
4.3.2. Caracterizare morfologică și de compoziție prin SEM, TEM, HRTEM, BET, XRF și EDX	124
4.3.3. Analiza compoziției suprafeței prin tehnica XPS	130
4.3.4. Aplicații ale hidroxizilor dublu lamelari de tip ZnAlLDH, ZnGaLDH, oxizi micști și heterostructuri derivate Ga/ZnAlLDH și Ga/ZnGaLDH în fotocataliză	132
4.4. CONCLUZII	134
CAPITOLUL 5. ADSORBANȚI AI POLUANȚILOR DE TIP Pb (II) DIN APĂ PE BAZĂ DE MgAl_LDH	137
5.1. INTRODUCERE	137
5.2. MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE	138
5.2.1. FABRICAREA ADSORBANȚILOR DE TIP MgAl_LDH	138

5.2.2. Tehnici de caracterizare	138
5.2.3. Experimente de adsorbție a ionului Pb (II)	139
5.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII	140
5.3.1. Caracterizare structurală prin XRD, FTIR	140
5.3.2. Caracterizarea morfologică și de compoziție prin SEM, BET, EDX	143
5.3.3. Adsorbția poluantului Pb (II) pe MgAl ₂ (OH) ₆ LDH	146
5.4. CONCLUZII	152
CAPITOLUL 6. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI ȘI HETEROSTRUCTURI DERIVATE CU APLICAȚII ÎN NANOMEDICINĂ	154
6.1. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI DE TIP MgAl(OH) ₆ LDH, ZnGa(OH) ₆ LDH ȘI HETEROSTRUCTURI Ga/MgAl(OH) ₆ LDH ȘI Ga/ZnGa(OH) ₆ LDH CU PROPRIETĂȚI ANTICANCERIGENE	154
6.1.1. Introducere	154
6.1.2. Materiale, metode și tehnici experimentale	155
6.1.2.1. Fabricarea hidroxizilor dublu lamelari de tip MgAl(OH) ₆ LDH și ZnGa(OH) ₆ LDH și a heterostructurilor Ga/MgAl(OH) ₆ LDH și Ga/ZnGa(OH) ₆ LDH	155
6.1.2.2. Tehnici de caracterizare	157
6.1.2.3. Experimente de evaluare a eficacității in vitro	158
6.1.3. Rezultate și discuții	159
6.1.3.1. Caracterizare structurală prin XRD, FTIR, Raman, UVDR, TG/DTG/DTA	159
6.1.3.2. Caracterizare morfologică și de compoziție prin SEM, EDX, TEM și HRTEM	171
6.1.3.3. Analiza compoziției suprafeței prin tehnica XPS	178
6.1.3.4. Aplicații ale heterostructurilor Ga/MgAl(OH) ₆ LDH și Ga/ZnGa(OH) ₆ LDH în proliferarea melanomului uman	182
6.1.4. Concluzii	187
6.2. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI DE TIP Ibu(OH) ₆ LDH PENTRU ELIBERAREA CONTROLATĂ A IBUPROFENULUI	188
6.2.1. Introducere	188
6.2.2. Materiale, metode și tehnici experimentale	189
6.2.2.1. Fabricarea Ibu(OH) ₆ LDH și a heterostructurilor Ibu(OH) ₆ LDH	189
6.2.2.2. Tehnici de caracterizare	191
6.2.2.3. Experimente de eliberare in vitro a medicamentului	192
6.2.3. Rezultate și discuții	193
6.2.3.1. Fabricarea Ibu(OH) ₆ LDH și a heterostructurilor Ibu(OH) ₆ LDH	193
6.2.3.2. Caracterizare structurală prin XRD, FTIR, Raman, UV - Vis, TG/DTG/DSC	194
6.2.3.3. Caracterizare morfologică și de compoziție prin SEM, EDX, TEM și HRTEM	203

6.2.3.4. Analiza compoziției suprafeței prin tehnica XPS	206
6.2.3.5. Aplicații ale heterostructurilor I _{bu} LDH în eliberarea controlată a medicamentului	208
6.2.4. Concluzii	216
CAPITOLUL 7. HETEROSTRUCTURI COMPLEXE DE TIP Ni-ZnCoFeA _{IL} DH ȘI OXIZII LOR MICȘTI DERIVAȚI	218
7.1. INTRODUCERE	218
7.2. MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE	219
7.2.1. Fabricarea ZnCoFeA _{IL} DH, Ni-ZnCoFeAl și a oxizilor micști derivați	219
7.2.2. Tehnici de caracterizare	220
7.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII	221
7.3.1. Caracterizare structurală prin XRD, FTIR, RAMAN, UV-Vis, DR TG/DTG/DSC	221
7.3.2. Caracterizarea morfologică și de compoziție prin SEM, TEM, HRTEM și EDX	227
7.4. CONCLUZII	229
CONCLUZII GENERALE	231
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ PRIVIND SUBIECTUL TEZEI DE DOCTORAT	234
BIBLIOGRAFIE	236

În rezumatul acestei teze de doctorat se prezintă succint studiul de literatură și rezultatele originale reprezentative obținute în urma cercetărilor experimentale, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea acestui rezumat s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, subcapitole, tabele și figuri ca în textul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Existăm astăzi într-o lume materială în care obținerea de materiale avansate este o condiție necesară a evoluției științifice și tehnologice a societății umane pe care o construim. În ultima decadă, cercetările privind fabricarea de materiale noi cu proprietăți și caracteristici multifuncționale sunt puternic încurajate prin programe de cercetare finanțate la nivel național, European și internațional. Lumea noastră materială este impactată revoluționar prin cercetări asupra materiei la nivel nanometric. Nanomaterialele, ale căror unități structurale au dimensiuni nano- și subnanometrice, prezintă proprietăți distincte de cele ale materialelor macro- sau microscopice. Aceasta se datorează raportului suprafață-volum mare, care amplifică reactivitatea și potențialul de interacțiune, efectelor cuantice ce generează comportamente optice și electronice unice, precum și performanțelor mecanice, termice și electrice derivate din dimensiuni nanometrice. Aceste caracteristici fac din nanomateriale componente indispensabile pentru o gamă largă de aplicații, de la tehnologii avansate la soluții durabile. Cercetări recente au permis utilizarea nanostructurilor în proiectarea și fabricarea de materiale heterostructurate complexe, care nu doar combină proprietățile individuale ale unităților componente, ci pot stabili caracteristici noi, ca rezultat al interacțiunilor dintre acestea. Aceste nanoarhitecturi complexe deschid calea către aplicații diverse, fundamentale pentru tehnologiile viitorului.

În acest context, prezenta teză de doctorat se aliniaza obiectivelor cercetărilor naționale și internaționale privind dezvoltarea materialelor avansate, concentrându-se pe sinteza, caracterizarea și aplicarea heterostructurilor pe bază de hidroxizi dublu lamelari (LDH). Mai exact, cercetările întreprinse vizează obținerea materialelor heterostructurate de tip LDH, prin fabricarea asamblor LDH cu nanoparticule metalice sau oxizi metalici exploatând efectul de memorie structurală a LDH. Cercetările experimentale includ caracterizarea fizico-chimică detaliată prin utilizarea unor metode și tehnici experimentale moderne. Aplicațiile noilor materiale de tip LDH și a heterostructurilor derivate sunt testate în domenii de interes major, precum cataliza verde, depoluarea și nanomedicina. Fabricarea acestor heterostructuri, împreună cu analiza detaliată a proprietăților lor fizico-chimice și a unor aplicații specifice, reprezintă tema centrală a secțiunii dedicate rezultatelor experimentale originale. De asemenea, teza include un amplu studiu de literatură care subliniază caracteristicile unice, versatilitatea și potențialul materialelor pe bază de LDH în abordarea provocărilor actuale, precum protecția mediului și tranziția către surse de energie curate.

Obiectivele majore ale tezei de doctorat includ:

✚ Stabilirea procedeeleor de fabricare ale matricilor de tip LDH și ale heterostructurilor derivate folosind o diversitate compozițională de cationi în straturile de brucit (Mg, Zn, Co, Ga, Al și Fe), diverse rapoarte cationice M^{2+} / M^{3+} și precursori ai nanoparticulelor de metale (MeNP) și oxizi metalici (Me_xO_yNP).

✚ Activități de cercetare detaliate privind proprietățile fizico-chimice și funcționalitatea materialelor de tip LDH sintetizate și ale heterostructurilor de tip MeNP/LDH, Me_xO_yNP/LDH , și a nanocompozitelor Ibu/LDH folosind tehnici moderne de analiză cum ar fi XRD, FTIR/Raman, TG/DTG/DSC (DTA), UV-vis / DR, TEM, HRTEM, SEM, EDX, XPS, BET.

✚ Cercetări privind aplicațiile LDH și ale heterostructurilor derivate în adsorbție, fotocataliză și medicină.

Noutatea și originalitatea rezultatelor tezei de doctorat:

- ✓ Designul, caracteristici și aplicații ale matricilor de tip LDH și optimizarea lor pentru obținerea de materiale nanostructurate de tip NP/LDH și medicament/LDH.
- ✓ Dezvoltarea unor noi formulări heterostructurate de tip Au_MgGaAl, Ag_MgGaAl și a oxizilor micști derivați ca noi materiale catalitice în fotodegradarea p-diclorobenzenului și, respectiv, a 4-nitrofenolului sub iradiere cu lumină solară.
- ✓ Studii privind influența efectului de rezonanță plasmonică a nanoparticulelor de Au și Ag asamblate în heterostructuri de tip MeNP/GaLDH ca noi formulări în procese de fotodegradare a unor poluanți organici specifici.
- ✓ Fabricarea heterostructurilor pe bază de nanoparticule de galiu (GaNP) și matrici de ZnAlLDH și ZnGaLDH și a oxizilor derivați ca noi formulări catalitice în degradarea unor compuși fenolici din medii apoase sub iradiere solară.
- ✓ Adsorbanti pe bază de MgAl_LDH pentru îndepărtarea ionilor de Pb (II) din apă: studii privind modificarea parametrilor de sinteză.
- ✓ Noi materiale heterostructurate de tip GaNP/MgAlLDH, GaNP/ZnGaLDH, Ga-Fe/LDH, Ga-Au/LDH, Ga-Ag/LDH ca noi formulări cu proprietăți anticancerigene.
- ✓ Fabricarea unor noi compozite de tip IbuLDH, caracterizarea acestor noi formulări hibride și cercetări experimentale inovative privind eliberarea controlată a ibuprofenului. Studiarea influenței raportului cationic și al parametrilor folosiți la sinteza precursorilor LDH și metodei de obținere a noilor heterostructuri IbuLDH asupra profilului și a mecanismului de eliberare a medicamentului.
- ✓ Obținerea formulărilor heterostructurate formate din nanoparticule de nichel de tip Ni-ZnCoFeAlLDH și a oxizilor lor micști derivați și studii ale proprietăților fizico-chimice.

Structura tezei de doctorat: Manuscrisul tezei este divizat în două secțiuni principale, structurate în 7 capitole. Prima parte include studiul de literatură (68 pagini); partea a doua include cercetări experimentale și contribuții proprii (144 pagini). În plus, conținutul tezei de doctorat include și ”Introducere”, ”Notații”, ”Listă de figuri și tabele”, ”Concluzii generale”, ”Activitatea științifică privind subiectul tezei de doctorat” și ”Bibliografie”.

PARTEA I – Studiul de literatură cuprinde două capitole.

CAPITOLUL 1: oferă o privire de ansamblu privind stadiul actual al cercetării în domeniul materialelor heterostructurate pe bază de hidroxizi dublu lamelari și aplicațiile specifice ale acestora. Acest capitol se concentrează asupra structurii, compoziției, proprietăților specifice ale LDH și descrie modalitățile de sinteză ale acestora și aplicațiile lor în fotocataliză și nanomedicină.

CAPITOLUL 2: detaliază aspectele legate de tehnicile de caracterizare a materialelor heterostructurate pe bază de LDH, cu exemplificări furnizate de rapoartele din literatură. Mai mult, în acest capitol se va pune accentul pe utilizările, avantajele și limitările principalelor metode de analiză care asigură evaluarea corectă și completă a proprietăților fizico-chimice atât ale LDH cât și ale ansamblelor nanostructurate derivate, precum și pe explicarea combinării eficiente și completării reciproce a acestora.

PARTEA a II-a - este partea de contribuții originale și rezultate ale cercetărilor experimentale ce conține cinci capitole.

CAPITOLUL 3: abordează studiile cu privire la heterostructurile pe bază de metale plasmonice nobile / hidroxizi dublu lamelari substituiți cu galiu cu aplicații în fotocataliză. Concret, acest capitol descrie procedurile experimentale folosite pentru fabricarea materialelor heterostructurate MeNP/GaLDH (MeNP: Au, Ag) și a oxizilor lor micști derivați, precum și pentru caracterizarea avansată a acestor sisteme foto/catalitice. Oxizii micști ai noilor catalizatori suportați au fost obținuți prin calcinare la 870°C. Proprietățile fotocatalitice ale noilor nanostructuri plasmonice obținute au fost ulterior testate în fotodegradarea 4-nitrofenolului (4-NPh) și p-diclorbenzenului (p-DCB) din soluții apoase (poluanți organici) sub iradiere solară.

CAPITOLUL 4: este centrat pe modalitățile de sinteză și caracterizare a hidroxizilor dublu lamelari de tip ZnAILDH și ZnGaLDH, a oxizilor micști și a heterostructurilor derivate Ga/ZnAILDH și Ga/ZnGaLDH. De asemenea, în acest capitol sunt detaliate studiile privind modificarea proprietăților structurale ale oxizilor complecși pe bază de Zn-Ga-Al ca ansambluri la scară nanometrică obținute prin transformarea termică a hidroxizilor dublu lamelari $Zn^{2+}Me^{3+}$ (Me = Al/Ga) și trăsăturilor lor morfologice în funcție de compoziția LDH și temperatura de calcinare. În

plus, tot aici sunt descrise investigațiile privind utilizarea nanomaterialelor sintetizate în îndepărtarea diferiților compuși fenolici din medii apoase prin utilizarea energiei luminii solare.

CAPITOLUL 5: este axat pe investigațiile privind optimizarea procedurilor de sinteză a hidroxizilor dublu lamelari de tip MgAILDH și impactul lor asupra proprietăților de adsorbție a ionilor Pb (II) din apele poluate. În acest sens, acest capitol oferă o descriere detaliată a sintezei noilor adsorbanți pe bază de MgAl_LDH folosind co-precipitarea, prin modificarea parametrilor de sinteză, a temperaturii și a timpului de maturare și a caracterizării acestora prin XRD, FTIR, SEM, EDX și tehnici de adsorbție-desorbție a N₂.

CAPITOLUL 6: abordează aspecte complexe privind aplicațiile în nanomedicină a hidroxizilor dublu lamelari și a heterostructurilor derivate. Acest capitol are două părți distincte. Prima parte prezintă cercetările cu privire la potențialele proprietăți anticancerigene ale heterostructurilor Ga/MgAILDH și Ga/ZnGaLDH. Astfel, acest subcapitol include detalii ale procedurilor de sinteză ale materialelor precursorare divalente MgAILDH și ZnGaLDH și ale heterostructurilor Ga/MgAILDH și Ga/ZnGaLDH precum și ale tehnicilor de caracterizare folosite în scopul investigării proprietăților fizico-chimice ale acestor nanomateriale. Totodată, sunt analizate activitățile antiproliferative ale nanoparticulelor de galiu prin testare in vitro pe un număr de 4 linii celulare umane. A doua parte a capitolului 6 tratează potențialele aplicații ale hidroxizilor dublu lamelari de tip IbuLDH în eliberarea controlată a ibuprofenului. Sunt descrise abordări adecvate pentru sinteza sistemelor inovatoare de tip IbuLDH, și sunt analizați factorii care influențează mecanismul de eliberare a medicamentului immobilizat în LDH-uri, precum raportul cationic Mg²⁺/Al³⁺ și condițiile de sinteză ale matricei anorganice MgAILDH, metodele folosite la prepararea nanohibridilor și temperatura mediului de eliberare a IbuLDH. Mai mult, subcapitolul 6.2. prezintă și caracterizarea nanohibridilor de tip IbuLDH și testarea eliberării controlate a Ibuprofenului intercalat prin reconstrucție și adsorbție în argilele MgAILDH.

CAPITOLUL 7: raportează detaliile privind metodele experimentale folosite în sinteza heterostructurilor complexe de tip Ni-ZnCoFeAILDH și ale oxizilor micști derivați. De asemenea, acest capitol prezintă investigarea unor proprietăți fizico-chimice ale nanomaterialelor noi înainte și după calcinare și analiza modificărilor care survin ca urmare a imobilizării nanoparticulelor de nichel la suprafața LDH cuaternar.

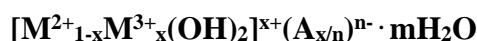
Rezultatele originale obținute în urma cercetărilor realizate și prezentate în teza de doctorat au fost valorificate prin publicarea a 3 articole în reviste cotate ISI, 1 articol publicat în revistă cotate BDI, 2 alte articole în reviste internaționale și prin participarea la 7 manifestări științifice naționale și internaționale.

PARTEA I - Studiu de literatură

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL MATERIALELOR PE BAZĂ DE HIDROXIZI DUBLU LAMELARI ȘI HETEROSTRUCTURI DERIVATE CU APLICAȚII SPECIFICE

1.1. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI: STRUCTURĂ, COMPOZIȚIE ȘI PROPRIETĂȚI SPECIFICE

Formula generală specială a LDH poate fi reprezentată ca (Arrabito și colab., 2019; Shirin și colab., 2021):



Reprezentarea schematică a structurii hidroxizilor dublu lamelari este aratăată în figura 1.3.

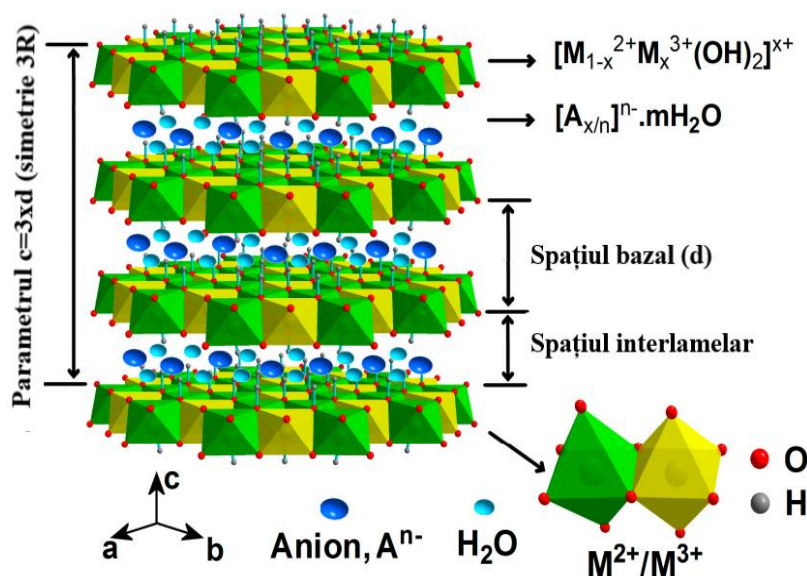


Figura 1.3. Reprezentarea structurii cristaline a LDH (Pillai și colab., 2020).

Așa cum se arată în Figura 1.3, straturile LDH încorporează cationi metalici divalenti M^{2+} (de exemplu, Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} etc.) și cationi trivalenti M^{3+} (de exemplu, Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} etc.), a căror rază cationică este apropiată de cea a Mg^{2+} , formând straturi încărcate pozitiv. A^{n-} semnifică anionii interlamelari, anorganici sau organici (de exemplu, CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , RCO_2^-), care ocupă spațiul dintre straturi compensând sarcina pozitivă și inducerea stabilității în structura generală, iar x este densitatea de încărcare a stratului (Arrabito și colab., 2019) sau raportul molar între $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$ (care, în general are valori în intervalul 0,20-0,33 pentru

hidrotalcitul pur) (Shirin și colab., 2021; Pillai și colab., 2020; Li și colab., 2017; Bukhtiyarova, 2019).

Relația structură-proprietăți este esențială pentru dezvoltarea LDH cu proprietăți personalizate pentru o gamă largă de aplicații. Printre proprietățile specifice ale LDH avem: versatilitatea compozițională, capacitatea de schimb ionic, proprietăți morfologice specifice, proprietățile bazice, stabilitatea termică și formarea MMO, efectul de memorie structurală, proprietăți de fotocatalizator.

1.2. METODE DE SINTEZĂ ALE HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI

Există numeroase metode pentru prepararea materialelor de tip LDH și a heterostructurilor derivate, cum ar fi coprecipitarea, metoda schimbului ionic, metoda reconstrucției, sinteza în mediu de uree, metoda sol-gel, sinteza hidrotermală/solvotermală, metoda cu polioli, iradierea cu microunde etc., în Figura 1.5. fiind prezentate cele mai folosite dintre acestea.

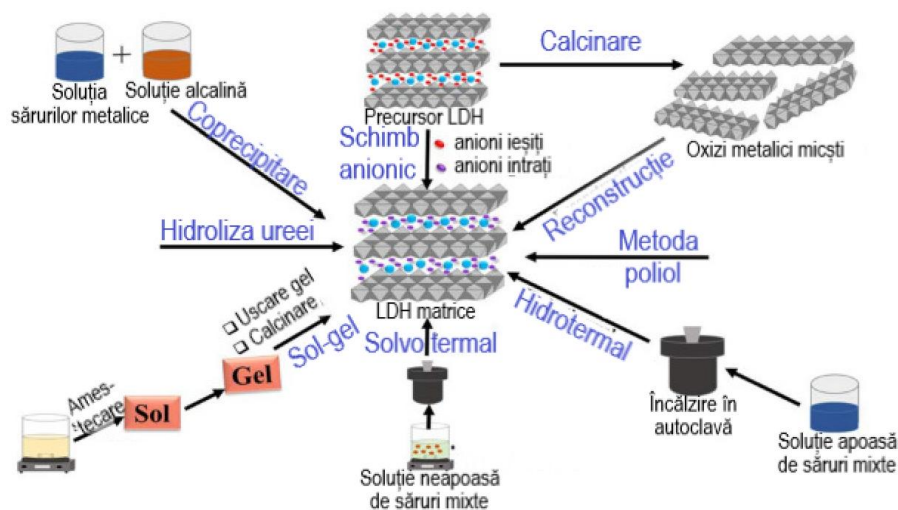


Figura 1.5. Diferite strategii sintetice utilizate pentru fabricarea LDH-urilor și a nanocompozitelor sale (Shandilya și colab., 2022).

1.3. EFECTUL DE MEMORIE STRUCTURALĂ A HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI ROLUL SĂU ÎN OBȚINEREA HETEROSTRUCTURILOR DERIVATE

„Efectul de memorie” se referă la procesul de refacere a structurii stratificate a LDH după degradarea termică, așa cum este ilustrat în Figura 1.12. (Farhan și colab., 2024).

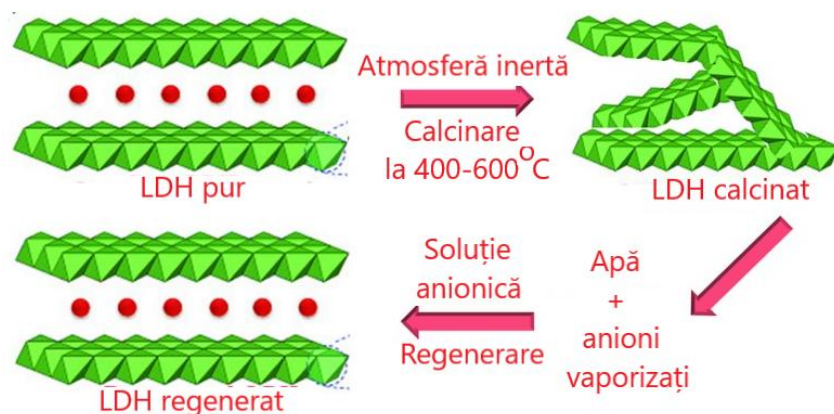


Figura 1.12. Reprezentare schematică a „efectului de memorie” pentru regenerarea LDH (Farhan și colab., 2024).

1.4. APLICAȚII ALE HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI HETEROSTRUCTURILOR DERIVATE

Hidroxiții dublu lamelari au fost explorați pe larg în diferite domenii în ultimii ani datorită proprietăților lor potențiale, incluzând prepararea ușoară și costul redus, suprafața ridicată, compoziția chimică diferită și capacitatea de a captura anioni organici și anorganici (Janani și colab., 2021). Nanocompozitele bazate pe LDH prezintă aplicații versatile în biomedicină, fotocataliză, electrochimie, cataliză, adsorbție etc. (Kaur și colab., 2021).

CAPITOLUL 2. TEHNICI DE CARACTERIZARE A HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ȘI HETEROSTRUCTURILOR DERIVATE

Caracterizarea este un pas crucial în studiul proprietăților nanomaterialelor pentru a evalua întregul lor potențial în aplicații. Principalele tehnici de caracterizare implicate în investigarea acestor proprietăți includ: difracția de raze X (XRD), spectroscopia în infraroșu (IR) cu transformată Fourier (FT-IR), spectroscopia Raman, spectroscopia UV-Vis / UV-DR, analiza termogravimetrică (TG/DTG/DTA), spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS), microscopia electronică cu scanare (SEM) și cu transmisie (TEM), analiza suprafeței specifice Brunauer-Emmett-Teller (BET) și spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (EDX). Toate aceste tehnici calitative și/sau cantitative permit, de asemenea, să se evalueze dacă metoda de preparare a avut succes sau nu (Titus și colab., 2019).

PARTEA a II-a – Rezultatele cercetărilor experimentale propria

CAPITOLUL 3. HETEROSTRUCTURI NOI PE BAZĂ DE METALE PLASMONICE NOBILE / HIDROXIZI DUBLU LAMELARI SUBSTITUIȚI CU GALIU (MeNP_MgGaAl; MeNP: Au, Ag)

3.1. INTRODUCERE

De când au fost descoperite, nanoparticulele plasmonice (PNP) nobile au captat atenția cercetătorilor din întreaga lume datorită proprietăților lor optice speciale. Cele mai multe studii au fost efectuate pe AuNP și AgNP, ca urmare a caracteristicilor lor unice, cum ar fi marea stabilitate, simplitatea în sinteza chimică și modificarea controlabilă a suprafeței (Gilea și colab., 2022).

3.2. MATERIALE, METODEDE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

3.2.1. Fabricarea MgGaAl și a heterostructurilor derivate Au_MgGaAl și Ag_MgGaAl

Hidrotalcitul substituit cu Ga, definit printr-un raport M^{2+}/M^{3+} de 2 (unde $M^{2+} = Mg^{2+}$ și $M^{3+} = Al^{3+}$ și Ga^{3+}), s-a obținut printr-o metodă standard de co-precipitare la un pH constant (Li și colab., 2014; Mohapatra și Parida, 2016) și s-a notat ca MgGaAl. Mai precis, soluțiile apoase de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ și $GaSO_4 \cdot 7H_2O$ au fost adăugate lent împreună cu o soluție de $Na_2CO_3/NaOH$, la un pH constant de 9,5 și amestecul obținut, de culoare albă, a fost maturat timp de 24 de ore la 45°C, sub agitare magnetică. Precipitatul obținut, după maturare, a fost supus etapelor de separare prin filtrare la vid, spălare cu apă bidistilată de două ori, uscarea în etuvă la 80°C și mojarare. În plus, după calcinare la 550°C timp de 8 ore, amestecurile de oxizi micști dezvoltate au fost denumite MgGaAl-cal. Heterostructurile LDH cu Au și Ag plasmonic au fost realizate în mediu apos în timpul reconstrucției structurale a LDH, în soluțiile apoase de $Au(CH_3COO)_3$ și, respectiv, Ag_2SO_4 , la temperatura camerei (Gilea și colab., 2018; Carja și colab., 2013) și cantitățile de Au și Ag au fost calculate pentru a ajunge la ~4,0% încărcare în masa LDH reconstruit. De fapt, procedurile de sinteză au exploatat capacitatea LDH de a-și manifesta memoria structurală în soluția apoasă care conține CH_3COO^- și SO_4^{2-} (Evans și Slade, 2006). Amestecurile obținute după adăugarea pulberilor calcinate în soluțiile apoase cu un conținut de 0,1g acetat de aur și, respectiv, 0,1 g sulfat de argint, de culoare mov-cenușiu și, respectiv, gri, au fost supuse iradierii

solare pentru 20 de minute și apoi, timp de 4 ore, agitării magnetice energice la 45°C. Precipitatul, separat ulterior prin centrifugare, a fost uscat (la 80°C) și mojarat. Catalizatorii heterostructurați au fost notați ca Au_MgGaAl și, respectiv, Ag_MgGaAl. După calcinare la 870°C timp de 8 ore, catalizatorii derivați au fost notați ca Au_MgGaAl-cal și Ag_MgGaAl-cal.

3.3.5. Aplicații ale MgGaAl, Au_MgGaAl, Ag_MgGaAl în fotodegradarea 4-nitrofenolului și p-diclorbenzenului în soluții apoase

Activitatea fotocatalitică a catalizatorilor plasmonici a fost evaluată în fotodegradarea 4-NPh și p-DCB. Dintre catalizatorii examinați, Ag_MgGaAl a prezentat cea mai bună performanță, descompunând complet poluanții testați. După cum se arată în Figura 3.7 a, b pentru Ag_MgGaAl, picurile principale de adsorbție ale poluanților au scăzut treptat pe măsură ce iradierea solară a continuat, astfel încât picul aproape a dispărut după 90 de minute pentru p-DCB, în timp ce pentru 4-NPh, a dispărut după 360 de minute.

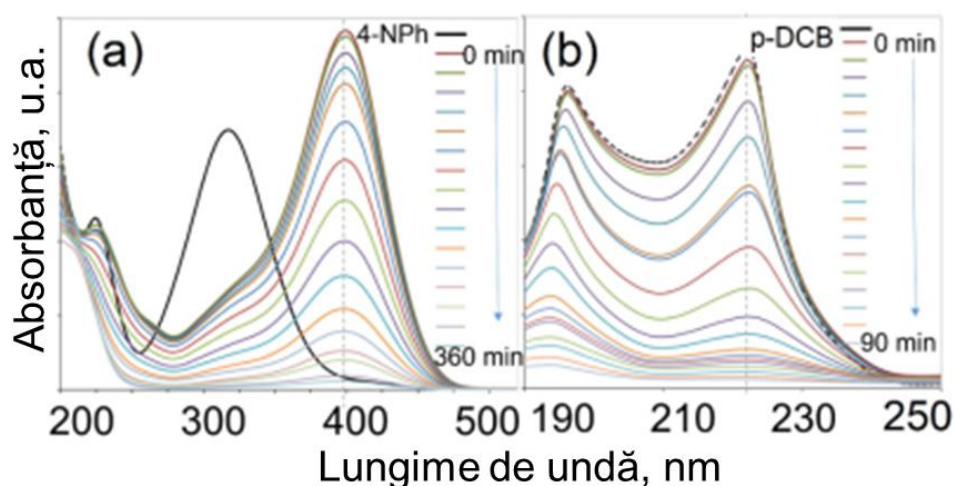


Figura 3.7. Spectrele de absorbție UV-vis ale soluțiilor de (a) 4-NPh și (b) p-DCB în prezența Ag_MgGaAl și iradiere solară (Ignat și colab., 2022).

Figura 3.8 prezintă mineralizarea efectivă a 4-NPh (Figura 3.8 i) și p-DCB (Figura 3.8 ii) evaluată prin măsurători TOC pentru catalizatorii iradiați cu lumina solară și UV. În primul rând, se observă cum catalizatorii studiați nu au fost activi atunci când au fost iradiați cu lumina UV. Sub lumina solară, prezența argintului în Ag_MgGaAl a crescut foarte mult eliminarea TOC până la 87% în comparație cu Au_MgGaAl, care a mineralizat doar 71% din 4-NPh în aceleași condiții experimentale. În plus, pentru degradarea p-DCB, Ag_MgGaAl a arătat cea mai puternică activitate

fotocatalitică sub iradierea solară, în timp ce aproape nicio fotodegradare nu a fost realizată sub iradierea UV.

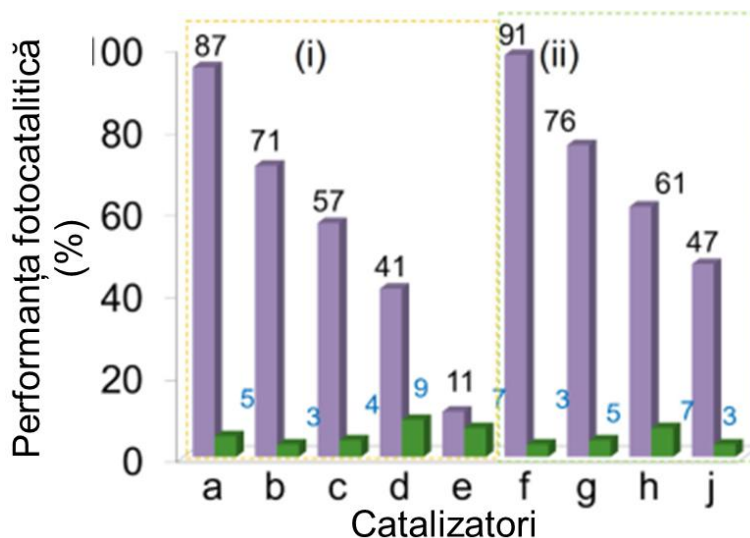


Figura 3.8. Performanța fotocatalitică evaluată prin măsurători TOC pentru (i) îndepărtarea 4-NPh, după 360 min de iradiere, prezentată ca: (a) Ag_MgGaAl; (b) Au_MgGaAl; (c) Ag_MgGaAl-cal; (d) Au_MgGaAl-cal; (e) MgGaAl; (ii) îndepărtarea p-DCB după 100 min de iradiere pentru: (f) Ag_MgGaAl; (g) Au_MgGaAl; (h) Ag_MgGaAl-cal (j) Au_MgGaAl-cal, prin (■) lumina solară și (■) UV (Ignat și colab., 2022).

Astfel, activitatea fotocatalitică a catalizatorilor testați a urmat ordinea Ag_MgGaAl > Au_MgGaAl > Ag_MgGaAl-cal > Au_MgGaAl-cal, iar eficiența de degradare a p-DCB calculată a fi de 91%, 76%, 61% și, respectiv, 47%, după 90 de minute de iradiere cu lumină solară. MgGaAl nu a fost activ pentru degradarea p-DCB, în timp ce eficiența de degradare pentru 4-NPh a atins doar 11% pe precursorul LDH. Aceste rezultate relevă rolurile esențiale ale răspunsurilor plasmonice în promovarea captării fotonilor componente vizibile a luminii solare și în promovarea degradării poluanților (Chen și colab., 2016), dar mai dezvăluie că fotocatalizatorul pe bază de argint a condus la cea mai bună performanță. Acest lucru se poate datora picului plasmonic mult mai larg al nanoargintului, care subliniază faptul că Ag_MgGaAl este capabil să colecteze lumină într-un interval mai extins de răspuns la lumina vizibilă în comparație cu Au_MgGaAl (Gu și colab., 2015b). Activitatea excelentă a probei Ag_MgGaAl a fost un motiv bun pentru a testa performanța acestui fotocatalizator folosind un amestec de 4-NPh și p-DCB (raport molar 1/1). Pentru 4-NPh (Figura 3.9 a) s-a observat o întârziere de aproximativ 120 min atunci când s-a găsit în amestecul de poluanți. Astfel, amestecul expus la fotocatalizator înregistrează un randament de degradare de 75% a 4-NPh după 360 min de iradiere cu lumină solară. Aceasta relevă o competiție între poluanți pentru centrele de adsorbție sau pentru radicalii HO· implicați în procesul fotocatalitic. Pe de altă parte, p-

DCB prezintă un profil diferit de degradare (Figura 3.9 b), una rapidă, pe o alură de model Langmuir. După aceasta, degradarea a fost destul de lentă, ajungând la aproape 50% după 360 de minute de iradiere. Comportamentul diferit subliniază în continuare că, în amestec apos, p-DCB este foarte preferat față de 4-NPh în procesul de adsorbție la începutul iradierii cu lumina solară.

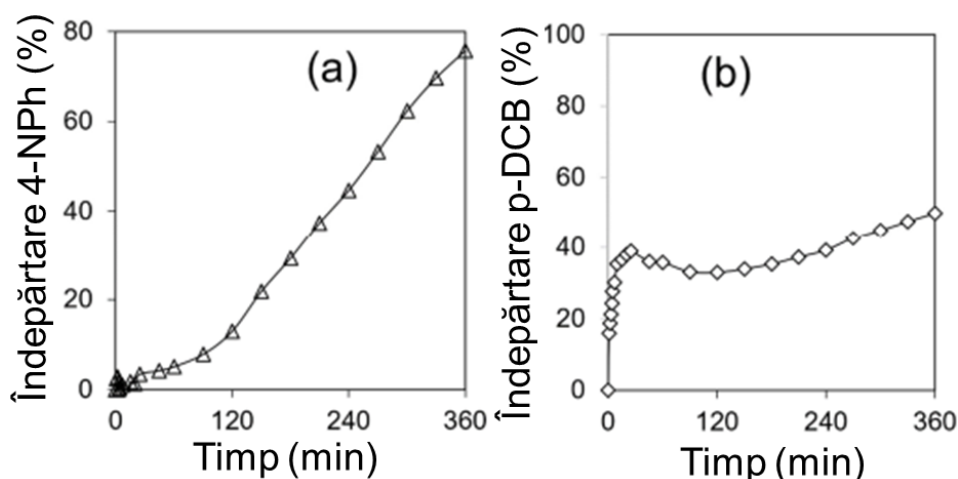


Figura 3.9. % de eliminare a poluanților: (a) 4-NPh; și (b) p-DCB dintr-o soluție apoasă care conține ambii poluanți pe Ag_MgGaAl (Ignat și colab., 2022).

Posibilul mecanism fotocatalitic de degradare a poluanților studiați este ilustrat în Figura 3.12 unde poluanții sunt notați cu Ar-X. Acesta descrie că, sub iradierea solară, nanoparticulele de argint au dat naștere perechilor electron-gol fotogenerate și unii dintre electronii fotogenerați de pe banda de conducție (CB) a argintului plasmonic ar putea fi transferați în banda de conducție (CB) a LDH, datorită poziției mai negative a CB a LDH față de cea a nanoargintului (Seftel și colab., 2015). Astfel, oxigenul dizolvat a format radicali $\cdot\text{O}_2^-$, iar apoi radicali $\cdot\text{OH}$ prin combinarea cu H_2O .

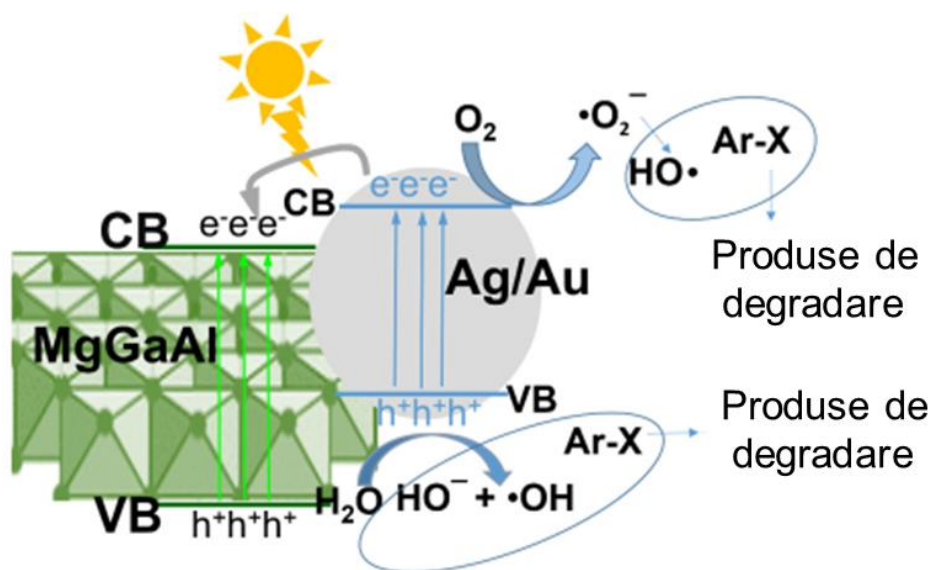


Figura 3.12. Posibil mecanism fotocatalitic de degradare a poluantului (Ignat și colab., 2022).

CAPITOLUL 4. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI DE TIP ZnAlLDH ȘI ZnGaLDH, OXIZI MICȘTI ȘI HETEROSTRUCTURI DERIVATE Ga/ZnAlLDH ȘI Ga/ZnGaLDH

4.1. INTRODUCERE

Hidroxizii dublu lamelari care conțin Zn (ZnLDH) sunt bine cunoscuți printre materialele LDH pentru activitățile fotocatalitice ridicate, stabilitatea chimică, toxicitatea scăzută și disponibilitățile pe scară largă.

4.2. MATERIALE, METODEDE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

4.2.1. Fabricarea ZnAlLDH și ZnGaLDH, Ga/ZnAlLDH și Ga/ZnGaLDH și a oxizilor micști derivați

Precursorii bimetalici de tip LDH, notați ca ZnAlLDH și ZnGaLDH, au fost preparați prin coprecipitarea simplă a soluțiilor de nitrați de metale (1M), folosind Na_2CO_3 / NaOH (1M). Într-o procedură specifică de sinteză, soluții mixte de nitrat de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) / nitrat de aluminiu ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) și, respectiv, nitrat de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) / nitrat de galiu ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$), cu rapoarte $\text{Zn}^{2+}/\text{Me}^{3+}$ de 3/1 (concentrație totală 1M de cationi) au fost adăugate lent (picătură cu picătură), împreună cu soluțiile de precipitare $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$, într-un pahar, sub intensă agitare, temperatura fiind menținută constantă, la o valoare de 60°C . pH-ul mediului de precipitare a fost menținut la o valoare constantă de $8,5 \pm 0,2$ prin controlul curgerii la debite adecvate a sărurilor metalice precursore și a soluțiilor de carbonat / hidroxid de sodiu, care asigură o suprasaturare scăzută. Suspensiile rezultate au fost maturate timp de 24 de ore la 45°C , sub agitare lentă, apoi separate prin filtrare la vid, spălate cu apă bidistilată caldă de trei ori, uscate timp de 12 ore la 80°C în etuvă și mojarate până la obținerea unor pulberi albe fine. Probele calcinate la 550°C timp de 8 ore au fost introduse ulterior într-o soluție apoasă de $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) (99,9%, Sigma Aldrich) timp de 7 ore, agitate la temperatura camerei, pentru a permite reconstrucția structurii originale stratificate, după care au fost supuse centrifugării și uscării în etuvă la 80°C . Probele au fost intitulate Ga/ZnAlLDH și, respectiv, Ga/ZnGaLDH. Ulterior, LDH proaspăt sintetizate și reconstruite au fost calcinate în aer la 600, 750 și 925°C cu $10^\circ/\text{min}$, timp de 5 ore. Probele au fost etichetate ca ZnAlLDH_t și ZnGaLDH_t, respectiv Ga/ZnAlLDH_t și Ga/ZnGaLDH_t, unde t este valoarea temperaturii de calcinare ($^\circ\text{C}$).

4.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

4.3.4. Aplicații ale hidroxizilor dublu lamelari de tip ZnAILDH, ZnGaLDH, oxizi micști și heterostructuri derivate Ga/ZnAILDH și Ga/ZnGaLDH în fotocataliză

Au fost investigate performanțele fotocatalitice ale catalizatorilor derivați din ZnAILDH și ZnGaLDH pentru degradarea solară a 4-nitro-fenolului (4-NPh) și fenolului. Fotodegradarea a fost monitorizată prin spectroscopie de absorbție UV-vis, urmărindu-se absorbanta măsurată la valori de 400 nm pentru 4-NPh și, respectiv, 270 nm pentru fenol. Evoluția fotodegradării 4-NPh pe Ga/ZnGaLDH_750 este prezentată în Figura 4.13. Evoluția spectrelor UV-vis atunci când o soluție de 4-NPh este expusă la lumină solară simulată (Figura 4.13) în prezența a 1 g/L Ga/ZnGaLDH_750 indică o scădere puternică a maximului caracteristic al moleculei organice (400 nm). Între timp, maximul de la 195 nm scade mai ușor, sugerând mineralizarea parțială a compusului organic.

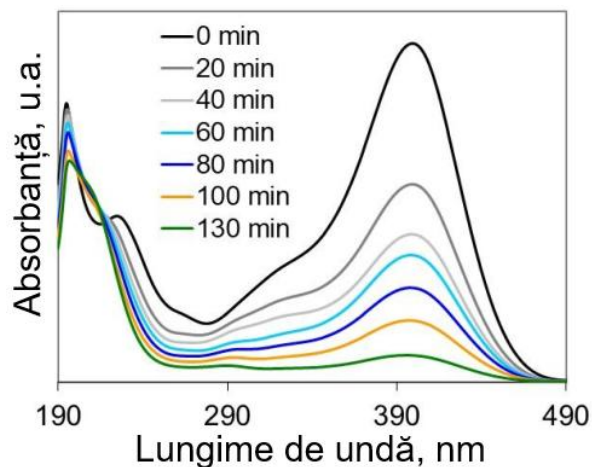


Figura 4.13. Evoluția spectrului de 4-NPh în timpul fotodegradării pe Ga/ZnGaLDH_750 (Lutic și colab., 2020).

Evoluția în timp a proceselor fotocatalitice inițiate de catalizatorii derivați din ZnGaLDH și spectrele înregistrate după 130 min sunt prezentate în Figura 4.14. Scăderea absorbției la 400 nm arată fotodegradarea poluantului. Proprietatea de semiconductori a LDH face posibilă generarea, sub iradiere, de către aceste materiale, a speciilor reactive care pot fi ușor implicate în oxidarea fenolului și 4-NPh ca poluanți organici. Chiar și așa, performanțele fotocatalitice ale LDH inițiali au fost foarte scăzute din cauza fenomenului de recombinare. În schimb, LDH reconstruiți și oxizii micști rezultați prin aplicarea tratamentelor termice au înregistrat răspunsuri fotocatalitice ridicate. Figura 4.14. prezintă conversia 4-NPh (25 ppm) prin acțiune fotocatalitică a solidelor derivate din ZnGaLDH sub lumină solară simulată.

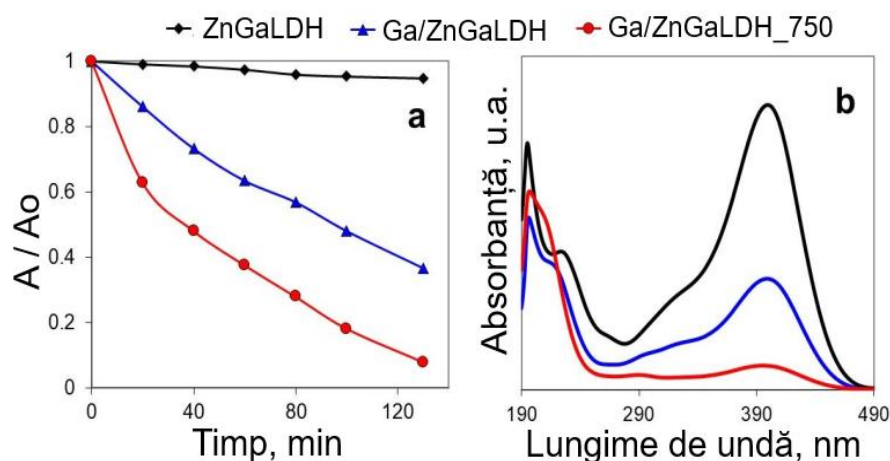


Figura 4.14. Conversia 4-NPh (25 ppm) prin acțiune fotocatalitică a solidelor derivate din ZnGaLDH sub lumină solară simulată: a) dependență în timp; b). spectre după 130 min (Lutic și colab., 2020).

Comparația dintre probele derivate din ZnGaLDH în aceleași condiții de reacție arată că activitatea LDH inițial este ne semnificativă, în timp ce reconstrucția, deci prezența nanoparticulelor de galiu în lamelele LDH și calcinarea cresc într-o măsură importantă activitatea. Ordinea de creștere a activității fotocatalitice, demonstrată de rezultatele obținute, este următoarea: ZnGaLDH < Ga/ZnGaLDH < Ga/ZnGaLDH_750. Astfel, după 130 de minute de iradiere, concentrația de 4-NPh scade cu peste 90% în cazul catalizatorului reconstruit și calcinat la 750°C. Rezultatele obținute sub expunerea la lumină solară simulată în prezența catalizatorilor derivați de ZnAILDH sunt mai puțin active în comparație cu ZnGaLDH (Figura 4.15). Cea mai bună eficiență catalitică a fost obținută pe proba reconstituită, după calcinare la 750°C. Heterostructurile Ga/ZnGaLDH / Ga/ZnAILDH și derivații lor calcinați s-au dovedit a fi nanomateriale noi excelente, susceptibile să fie implicate, prin fotodegradare, în decontaminarea apei, inclusiv în sisteme compuse din mai mulți poluanți.

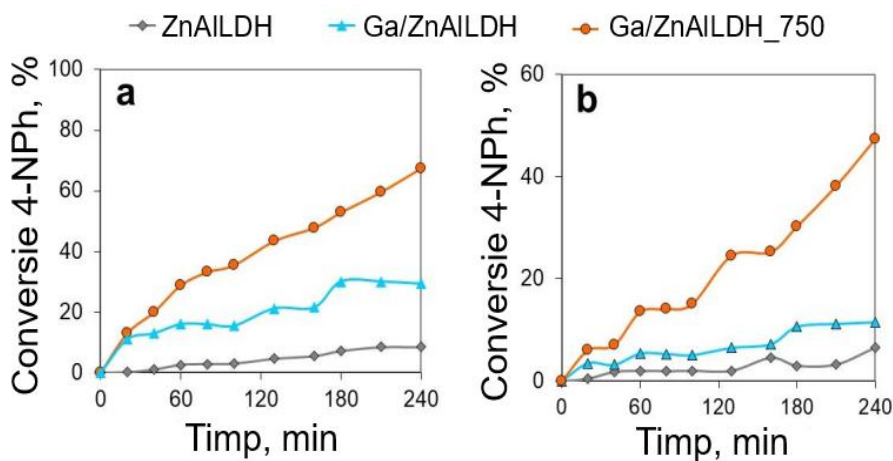


Figura 4.15. Randamentele de conversie ale 4-NPh (a) și ale Ph (b) din amestecul lor pe fotocatalizatori derivați de ZnAILDH (Lutic și colab., 2020).

CAPITOLUL 5. ADSORBANȚI AI POLUANȚILOR DE TIP Pb (II) DIN APĂ PE BAZĂ DE MgAl_LDH

5.1. INTRODUCERE

Cei mai comuni ioni de metale grele din apele poluate sunt: Pb (II), Hg (II), Cr (III), Cd (II), Cu (II), Ni (II) și As (III) (He și Chen, 2014). Potrivit Organizației Mondiale a Sănătății, prezența plumbului în concentrații care depășesc limita admisă ($> 0,1$ mg/L) poate afecta sistemul nervos, rinichii, creierul, ficatul și poate duce la probleme de sănătate precum hepatita, sindromul nefritic, anemie și altele (Zubair și colab., 2017; Nagajyoti și colab., 2010). Diverse studii au arătat că hidrotalcitul, inclusiv argilele anionice și hidroxizii dublu lamelari (LDH) sunt materiale eficiente pentru adsorbția/înlăturarea metalelor grele din soluții apoase (Rahmanian și colab., 2018; Feng și colab., 2022).

5.2. MATERIALE, METODEDE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

5.2.1. FABRICAREA ADSORBANȚILOR DE TIP MgAl_LDH

MgAl_LDH au fost preparate printr-o metodă de coprecipitare similară cu cea descrisă de Reichle (1986). Materialul care conține Mg^{2+} și Al^{3+} ($Mg^{2+}/Al^{3+} = 2/1$) în straturile de tip brucit a fost preparat prin adăugarea lentă a unei soluții apoase 1 M de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ la o soluție de Na_2CO_3 ($0,5 \times 10^{-2}$ M), sub agitare continuă. Temperaturile de sinteză și timpul de maturare a probelor au fost optimizate ca parametri de sinteză variabili controlați. Probele MgAl_LDH obținute au fost notate ca $P^Y(X)$, unde X reprezintă temperatura de sinteză ($X = 5^\circ C, 15^\circ C, 30^\circ C$ și $55^\circ C$) și Y este timpul de maturare a probei ($Y = 24$ h sau 1 h). Pentru toate probele, valoarea pH-ului a fost menținută constantă la 9, prin adăugarea unor cantități adecvate de soluție apoasă de NaOH 0,1 M. Precipitatele obținute au fost recuperate prin filtrare, spălate de mai multe ori cu apă distilată, pentru a îndepărta sărurile solubile și uscate la $80^\circ C$ sub vid peste noapte. Probele sintetizate au fost notate ca $P^{24}(5)$, $P^{24}(15)$, $P^{24}(30)$, $P^1(30)$, $P^{24}(55)$ și $P^1(55)$. Toți reactivii utilizați pentru efectuarea experimentelor au fost de calitate analitică, fără purificare prealabilă (Aldrich, 99.9%).

5.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Toate probele au fost caracterizate structural și textural înainte și după adsorbția Pb (II). În ultimul caz, probele au fost uscate la $80^\circ C$, sub vid, înainte de analiză.

5.3.3. Adsorbția poluantului Pb (II) pe MgAl_LDH

Înainte de determinarea capacității de sorbție a Pb (II) pe adsorbantii MgAl_LDH, influența timpului de contact a fost studiată pentru trei concentrații diferite de plumb: 100, 500 și, respectiv, 1000 mg/L. Conform profilului de adsorbție pentru toate concentrațiile, capacitatea de adsorbție a Pb (II) a crescut rapid în primele 20 de minute și atinge un echilibru după 2 ore, când cantitatea de plumb adsorbită rămâne constantă. Pentru studiile de sorbție au fost utilizate două concentrații de ioni Pb (II), 100 mg/L și 1500 mg/L, pentru a determina capacitatea de adsorbție a materialelor testate. Figura 5.4 prezintă capacitățile de sorbție ale ionilor de Pb (II) pe probele investigate și procentul de îndepărtare corespunzător (R%).

La o concentrație inițială de 100 mg/L, proba P²⁴(55) a absorbit cea mai mare cantitate de ion metalic (47,25 mg/g), atingând un randament de îndepărtare de 94,5%. Nu există diferențe semnificative nici între probele sintetizate la diferite temperaturi și îmbătrânite timp de 24 de ore, nici pentru probele sintetizate la diferite temperaturi și maturate timp de 1 oră. La o concentrație inițială de 1500 mg/L, proba sintetizată la 55°C și maturată timp de 24 de ore a prezentat cea mai mare capacitate de adsorbție, adsorbind 1151,97 mg/g (procentul de îndepărtare corespunzător de 76,96%). Rezultatele au arătat că, la concentrații mari de metal, temperatura de sinteză este cel mai important parametru pentru adaptarea capacității de adsorbție a materialului, deoarece acest parametru a crescut odată cu creșterea temperaturii de sinteză, în timp ce efectul perioadei de maturare este mai mic. Când luăm în considerare atât parametrii structurali, cât și pe cei texturali, în corelație cu capacitatea de adsorbție a Pb (II), se observă clar că s-a obținut cea mai bună capacitate de adsorbție pentru adsorbantul care posedă o structură cristalină cât mai asemănătoare cu materialul tipic MgAl_LDH și cei mai buni parametri texturali.

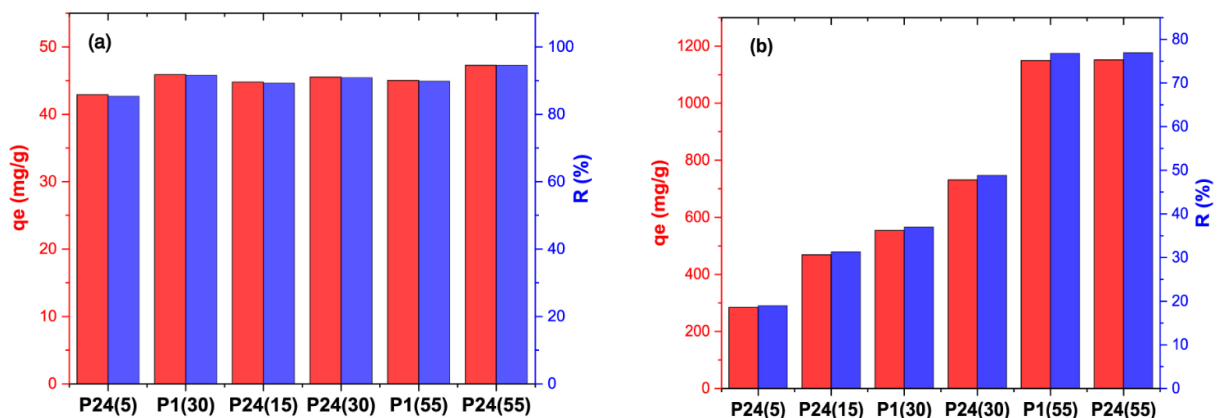


Figura 5.4. Capacitatea de adsorbție și procentul de îndepărtare corespunzător (R%) pentru probele de MgAl_LDH la (a) $C_i = 100$ mg/L și (b) $C_i = 1500$ mg/L (Mureseanu și colab., 2022).

Efectul pH-ului asupra adsorbției ionilor de Pb este prezentat în Figura 5.5. Pentru a preveni precipitarea Pb (II) la valori ridicate ale pH-ului, s-au efectuat experimente de adsorbție la valori ale pH-ului mai mici de 6. La $\text{pH} < 2$ trebuie luată în considerare dizolvarea adsorbantului, adică prăbușirea structurii lamelare.

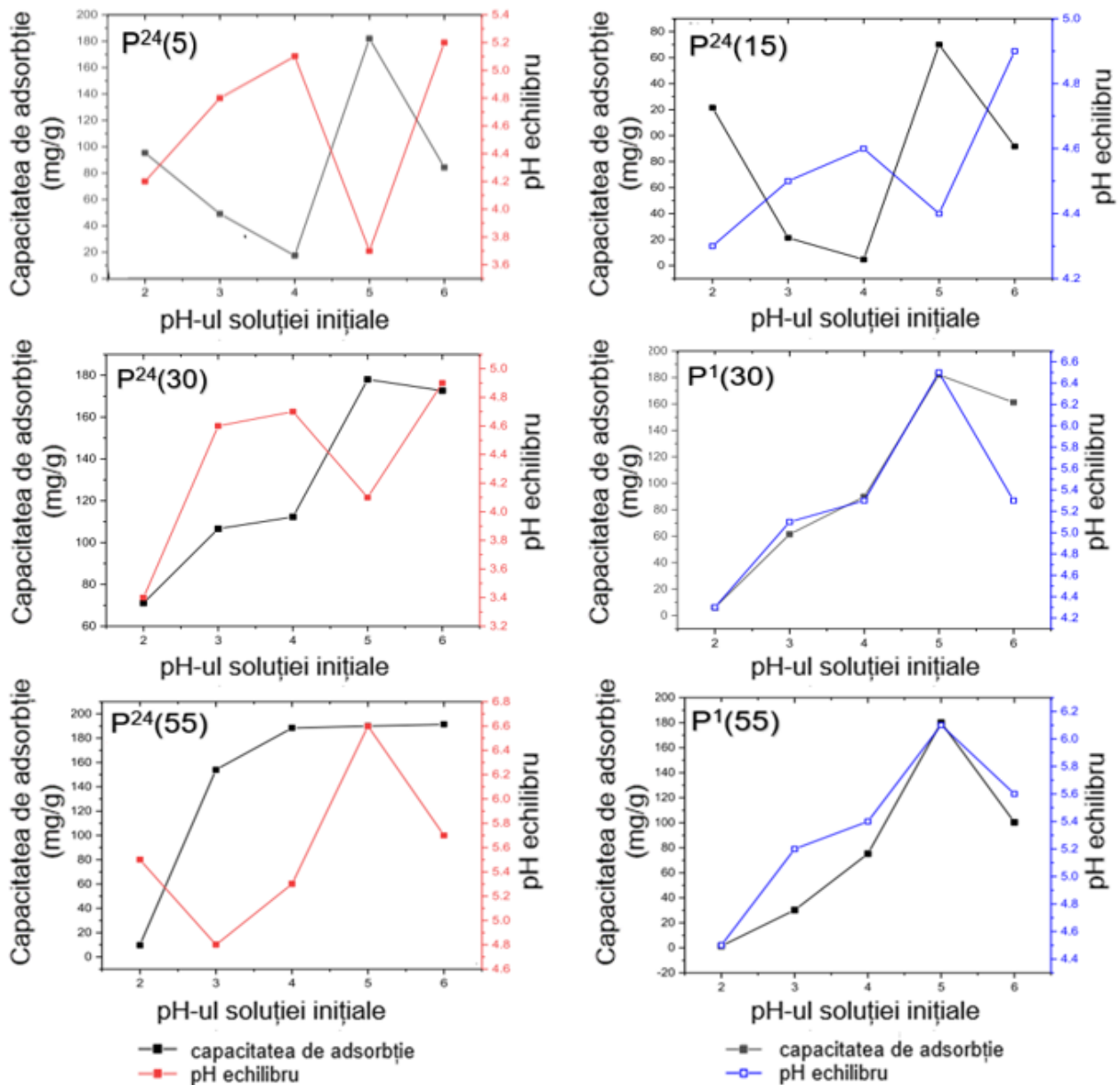


Figura 5.5. Efectul pH-ului asupra capacității maxime de adsorbție a probelor de MgAl₂(OH)₆LDH (Mureșeanu și colab., 2022).

S-a observat că procentul de îndepărtare a ionilor de Pb (II) crește, în general, odată cu creșterea pH-ului, toate materialele prezentând o eficiență maximă la o valoare a pH-ului de 5. Probele P²⁴(5) și P²⁴(15) au prezentat o capacitate de adsorbție scăzută atunci când pH-ul variază între 2 și 4, urmată de o creștere a adsorbției maxime la pH = 5 și o scădere ulterioară la pH = 6. Capacitatea mai

mică de adsorbție a plumbului în intervalul de pH 2 – 4 se datorează probabil unei cantități mai mici de anioni carbonat greu accesibili în regiunea interlamelară, deoarece temperatura de maturare nu a fost suficientă pentru reținerea carbonatului în spațiul interlamelar.

Aceleași probe au prezentat o capacitate de adsorbție mai mare la pH = 2, datorită unei pierderi accelerate de Mg care a favorizat eliberarea anionilor interstrat. Pentru P²⁴(30), P¹(30), P²⁴(55) și P¹(55), s-a observat o creștere a adsorbției Pb (II) în intervalul de pH 2 – 5, urmată de o scădere ușoară (P²(30), P¹(30), P¹(55)) sau o aplatizare (P²⁴(55)) la valoarea pH-ului de 6. Pe măsură ce pH-ul crește de la 2 la 5, forțele electrostatice de atracție devin mai puternice și suprafața LDH devine mult mai accesibilă pentru sorbția ionilor metalici. Scăderea raportului de îndepărtare a ionilor de Pb (II) la valori ale pH-ului mai mari de 5 poate fi explicată prin transformarea Pb (II) în Pb(OH)⁺, Pb(OH)₂ sau Pb(OH)₃⁻; aceste specii sunt stabile în soluție și sunt greu de adsorbit prin precipitare, complexare sau interacțiuni electrostatice. Când s-a studiat reacția Pb (II) cu forma carbonat a MgAl_LDH (3:1) (Park și colab., 2007), a fost raportată o reacție inițială a Pb (II) cu hidroxilul de suprafață și ionul carbonat, cu formarea diferitelor precipitate de plumb. Ulterior, prin descompunerea structurii LDH, carbonatul interstrat ar putea fi de asemenea disponibil și pentru precipitarea Pb(OH)₂, Pb(CO₃)₂ și Pb₃(CO₃)₂(OH)₂. Mai mult, studiile anterioare au evidențiat carbonatul de plumb bazic ca o componentă majoră atunci când îndepărtarea ionilor de Pb (II) din soluții apoase a fost investigată folosind compozite precum grafit-oxid de magnetit-LDH (Liang și colab., 2013).

În ceea ce privește valorile pH-ului de echilibru final, s-a observat o tendință diferită. Astfel, pentru probele P²⁴(5), P²⁴(15) și P²⁴(30), valorile pH-ului de echilibru, atunci când a fost utilizată o valoare inițială de 2, au fost 4,4; 4,2 și, respectiv, 3,4. Când pH-ul inițial este 2, creșterea pH-ului final se datorează probabil dizolvării parțiale a straturilor hidroxil din LDH; acest comportament este confirmat și de prezența Mg în masa de reacție finală. A fost evidentă o creștere a pH-ului final pentru pH-ul inițial cuprins între 2 și 4, până la valorile maxime de 5,1 (P²⁴(5)), 4,6 (P²(15)) și, respectiv, 4,7 (P²⁴(30)). Modificările pH-ului ar putea fi asociate cu dizolvarea continuă a straturilor de hidroxil pentru a produce precipitarea bazică de carbonat de plumb la suprafață, deoarece aceste valori ale pH-ului nu au fost capabile să producă precipitarea completă a Pb (II) (González și colab., 2014). Datorită diferiților produși de solubilitate ai carbonatului de plumb ($K_{SP} = 1,5 \times 10^{-13}$) și hidroxidului de plumb ($K_{SP} = 2,8 \times 10^{-16}$), conținutul de hidroxid de plumb l-a depășit probabil pe cel al carbonatului (Park și colab., 2007). La pH-ul inițial de 5, unde capacitatea de adsorbție a Pb (II) a fost maximă, pH-ul de echilibru scade la 3,6 (P²⁴(5)), 4,4 (P²⁴(15)) și, respectiv, 4,1 (P²⁴(30)). Acest comportament poate fi explicat prin existența unui mecanism complementar de complexare a Pb (II) cu grupările -OH de pe suprafața LDH la acest pH, cu eliberarea simultană a H⁺, care este predominant asupra precipitatelor (Park și colab., 2007). Această valoare maximă a pH-ului de adsorbție este sub

punctul de încărcare zero (pH_{pzc}), care a fost determinat a fi în jur de 7,7 pentru acest tip de MgAl-LDH (Benhiti și colab., 2020). Prin urmare, suprafața adsorbantului este încărcată pozitiv datorită protonării grupărilor -OH de suprafață. Cu toate acestea, sarcina pozitivă de pe suprafață este relativ mică la acest pH, deoarece deprotonarea LDH crește, în comparație cu pH-ul mai acid = 2, permițând o creștere a complexării plumbului de către grupele -OH de suprafață. Pentru P¹(30), P²⁴(55) și P¹(55) s-a înregistrat o creștere a pH-ului de echilibru față de valoarea sa inițială în intervalul 2–5, cu valorile maxime în intervalul 4,4–6,6. În acest caz, cele mai mari valori ale pH-ului de echilibru au fost înregistrate la pH-ul inițial de 5, unde capacitatea de sorbție atinge un maxim. Acest comportament ar putea fi explicat printr-o capacitate de tamponare mai bună a acestor materiale în comparație cu probele anterioare, datorită dizolvării parțiale a adsorbantului și eliberării de OH⁻ pentru a crește pH-ul. Creșterea pH-ului de echilibru în comparație cu pH-ul soluției inițiale a fost observată și pentru alte materiale LDH și a fost atribuită capacității lor de tamponare a pH-ului (Zhou și colab., 2018). Când a fost utilizat un hidrotalcit LDH - Cl pentru sorbția ionilor metalici, capacitatea de tamponare a materialului a condus la o creștere semnificativă a pH-ului (Zhang și colab., 2015), precipitarea hidroxizilor metalici fiind principalul mecanism de sorbție. Acești hidroxizi au precipitat fie ca parte a structurii LDH (González și colab., 2014), fie ca faze separate (Komarneni și colab., 1998).

Pentru materialele investigate, este probabil ca sorbția ionilor de Pb (II) să aibă loc prin mecanisme de coprecipitare sub formă de Pb(OH)₂, PbCO₃ sau Pb₃(CO₃)₂(OH)₂, caracteristice pentru materialele de tip LDH, dar și prin complexarea suprafeței prin legarea cu grupările hidroxil de suprafață. Corelând studiile de influență a pH-ului cu concentrațiile de Mg determinate prin analiza EDX și ICP-OES, putem considera că pentru probele P²⁴(5), P²⁴(15), P²⁴(30) complexarea suprafeței de către grupările hidroxil de suprafață au o influență mai mare în mecanismul global de adsorbție a ionilor Pb (II), în timp ce pentru P¹(30), P²⁴(55) și P¹(55), mecanismul de precipitare este predominant. Creșterea concentrației de Mg după sorbția Pb(II) se datorează unei dizolvări parțiale a LDH pentru a elibera anionii corespunzători (OH⁻ și CO₃²⁻) care permit precipitarea plumbului.

CAPITOLUL 6. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI ȘI HETEROSTRUCTURI DERIVATE CU APLICAȚII ÎN NANOMEDICINĂ

6.1. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI DE TIP MgAILDH, ZnGaLDH ȘI HETEROSTRUCTURI Ga/MgAILDH ȘI Ga/ZnGaLDH CU PROPRIETĂȚI ANTICANCERIGENE

6.1.1. Introducere

Nanotehnologia, prin utilizarea nanoparticulelor, oferă salturi interesante în diagnosticul și tratamentul cancerului, care abordează limitările strategiilor terapeutice convenționale (El-Sonbaty și colab., 2022; Chen și colab., 2024). Galiul este al doilea element metalic, după Pt, folosit pentru tratarea tumorilor (Kurtuldu și colab., 2022; Fei și colab., 2021).

6.1.2. Materiale, metode și tehnici experimentale

6.1.2.1. Fabricarea hidroxizilor dublu lamelari de tip MgAILDH și ZnGaLDH și a heterostructurilor Ga/MgAILDH și Ga/ZnGaLDH

Materialele LDH bimetalice Mg^{2+}/Al^{3+} și Zn^{2+}/Ga^{3+} au fost preparate la un raport molar de 3/1 prin metoda coprecipitării la un nivel scăzut de suprasaturare și la pH constant. Cantitățile stoechiometrice de reactivi: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$) / $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$), respectiv, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$) / $Ga_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ (Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$), ca săruri precursorare, o soluție de Na_2CO_3 1,2 M (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$) și o soluție de NaOH 1 M (Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$) ca precipitanți au fost solubilizate separat în 1 l apă bidistilată. Apoi, soluțiile cu cationii (Mg^{2+} și Al^{3+}) / (Zn^{2+} și Ga^{3+}) și agenții de precipitare, încălzite la $50^\circ C$, au fost adăugate în picături într-un vas de reacție, amestecul fiind agitat constant și intens. În timpul sintezei, valoarea pH-ului sistemului a fost menținută constantă la 10, prin reglarea debitelor de săruri metalice și, respectiv, de soluții de carbonat/hidroxid, iar temperatura la $70^\circ C$, până la sfârșitul reacției. Amestecurile de reacție au fost lăsate sub agitare energetică (300 rpm), la $70^\circ C$, iar apoi supuse unui proces de maturare, la $45^\circ C$ (Figura 6.1.a). Suspensiile rezultate au fost filtrate la vid, spălate cu apă bidistilată și uscate în etuvă. Materialele obținute au fost în final mojarate. Probele obținute au fost notate ca MgAILDH și ZnGaLDH (Figura 6.1.b).

Sintetiza compozitelor compuse din nanoparticule de galiu depuse pe LDH a fost realizată prin metoda reconstrucției care explorează efectul de memorie structurală a hidroxizilor dublu

lamelari. Probele obținute prin coprecipitare au fost calcinate la 550°C în etuvă timp de 5 ore. La această temperatură, hidroxizii dublu lamelari se transformă în amestec de oxizi. Oxizii micști derivați din MgAILDH au fost adăugați în 150 ml soluție apoasă de (azotat de galiu + acetat de aur), (azotat de galiu + sulfat de argint), (azotat de galiu + Fe(II) acetat), azotat de galiu sau sulfat de galiu, iar cei derivați din ZnGaLDH au fost adăugați în 150 ml soluție apoasă de azotat de galiu sau sulfat de galiu. În fiecare caz, suspensiile obținute au fost iradiate, timp de 20 de minute, cu o lampă solară (UNNASOL 800) sub agitare puternică. În plus, amestecurile au fost maturate timp de 3 - 4 ore, la temperatura de 45°C, sub agitare puternică. După maturare, precipitatele au fost separate prin centrifugare și uscate la 80°C. Probele obținute au fost notate ca Ga-Au/MgAILDH, Ga-Ag/MgAILDH, Ga-Fe/MgAILDH, Ga(azotat)/MgAILDH, Ga(sulfat)/MgAILDH, Ga(azotat)/ZnGaLDH și Ga(sulfat)/ZnGaLDH.

6.1.3. Rezultate și discuții

6.1.3.4. Aplicații ale heterostructurilor Ga/MgAILDH și Ga/ZnGaLDH în proliferarea melanomului uman

Scopul experimentelor efectuate a fost acela de a evalua activitatea antiproliferativă a Ga/MgAILDH și Ga/ZnGaLDH în culturi de celule de melanom uman, primar și metastatic.

Efectele anti-proliferație ale nanoparticulelor au fost testate in vitro pe un număr de 4 linii celulare umane, celule pigmentate de melanom uman metastatic, linia MNT-1, celule amelanotice de melanom uman primar (timpuriu), linia MelJuso și metastatic, linia SKMel 23 și linia SKMel 28 (două fenotipuri distincte din punct de vedere al caracteristicilor ce definesc progresia malignă în melanomul cutanat). Viabilitatea celulară a fost determinată prin expunerea lor timp de 24h, 48h și 72h la concentrații de 31,2 μg / mL, 62,5 μg / mL, 125 μg / mL și 250 μg / mL NP.

Activitatea antiproliferativă a Ga/LDH în liniile celulare de melanom uman MelJuso este prezentată în Figura 6.21. Probele Ga-Au/MgAILDH, Ga(sulfat)/MgAILDH, Ga(azotat)/MgAILDH și Ga(sulfat)/ZnGaLDH au prezentat un efect antiproliferativ semnificativ la linia celulară de melanom uman MelJuso la concentrația de 250 μg/ml. Procentele de viabilitate celulară sunt 44,3% în prezența Ga-Au/MgAILDH, 71% pentru Ga(sulfat)/MgAILDH, 80,66% pentru Ga(azotat)/MgAILDH și 70,38 % pentru Ga(sulfat)/ZnGaLDH. În schimb, heterostructurile Ga-Fe/MgAILDH, Ga-Ag/MgAILDH și Ga(azotat)/ZnGaLDH nu au prezentat un efect antiproliferativ pentru linia celulară de melanom uman MelJuso. Activitatea antiproliferativă a Ga/LDH în liniile celulare de melanom uman MNT-1 este prezentată în Figura 6.22. Răspunsul liniei celulare de melanom uman MNT-1 la diferitele doze de Ga/LDH a arătat că nanocompozitele testate se comportă

ca materiale fără impact semnificativ asupra proliferării celulelor. Cu toate acestea, a fost observată o scădere a viabilității celulare MNT-1 la 78,45% pentru Ga-Au / MgAILDH, după 48 h la concentrația de 250 $\mu\text{g/ml}$.

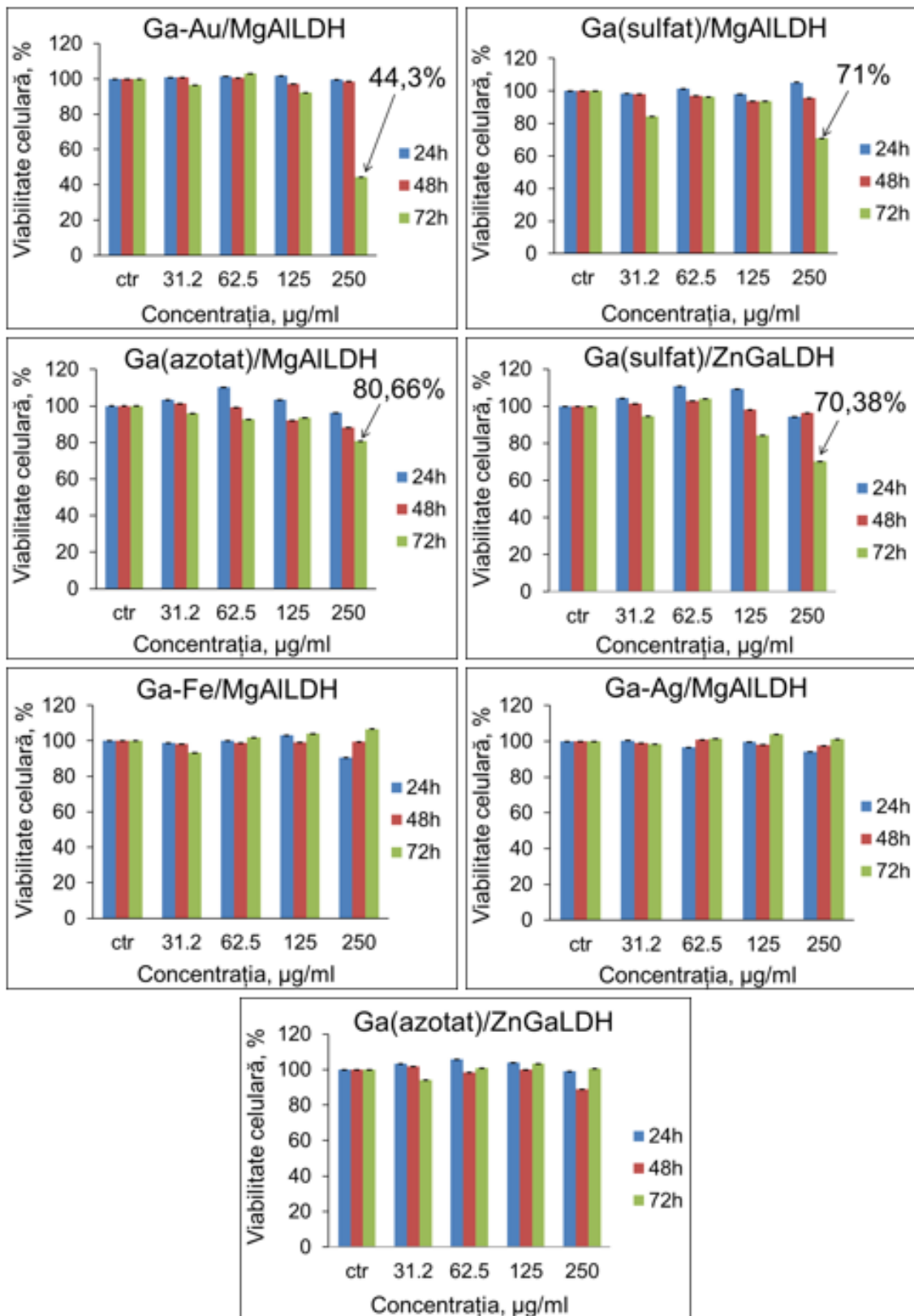


Figura 6.21. Activitatea antiproliferativă a Ga/LDH în linia celulară de melanom uman MelJuso.

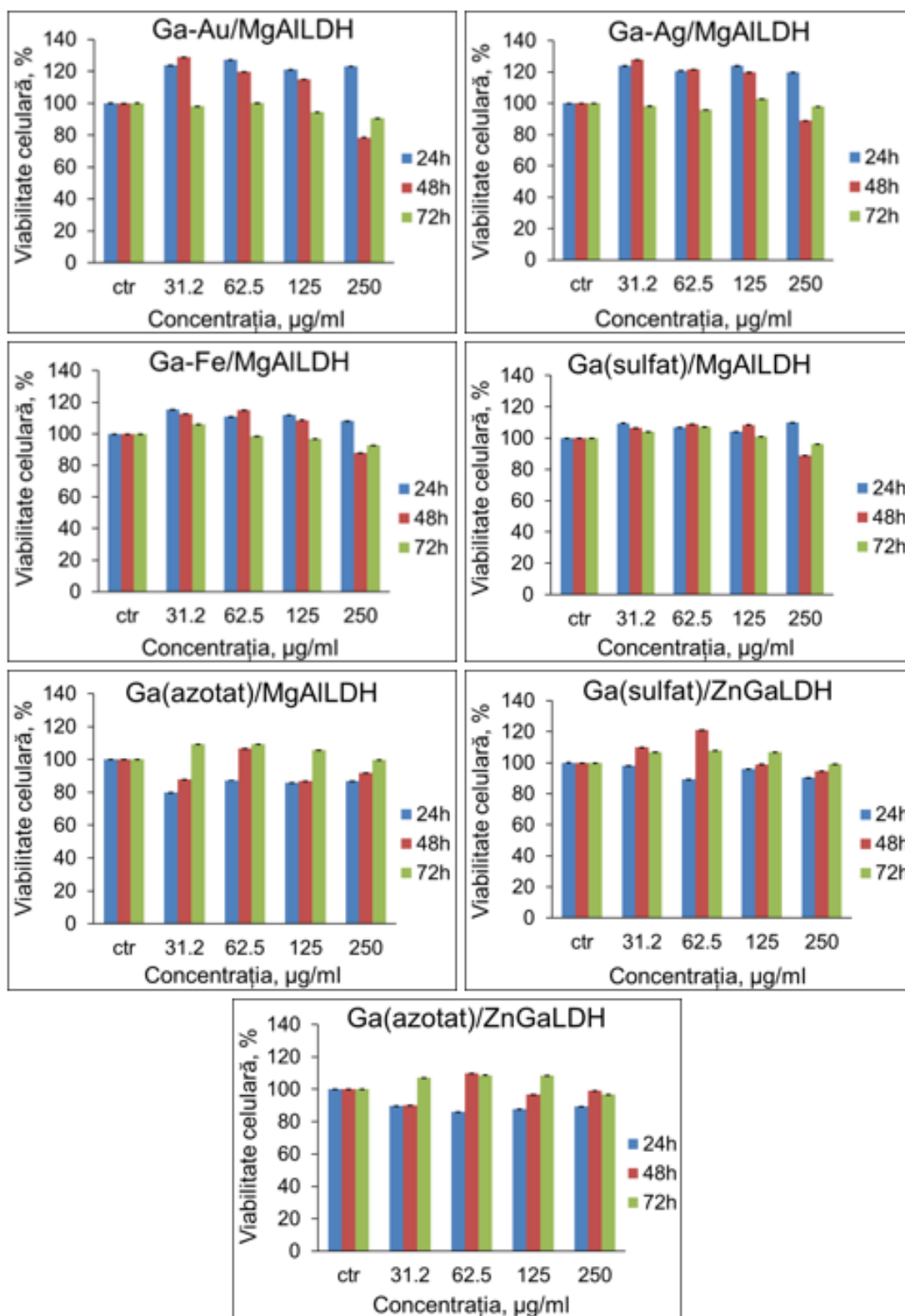


Figura 6.22. Activitatea antiproliferativă a Ga/LDH în linia celulară de melanom uman MNT-1.

Activitatea antiproliferativă a Ga/LDH în liniile celulare de melanom uman SKMel 23 este prezentată în Figura 6.23. După cum se poate observa, viabilitatea celulară a scăzut în mod clar atunci când celulele SKMel 23 au fost tratate cu Ga/LDH timp de 24 h, ajungând la 58,76% pentru Ga-Fe/MgAILDH, 63,06% pentru Ga-Ag/MgAILDH, 51,77% pentru Ga-Au/MgAILDH, 48,22% pentru

Ga(sulfat)/MgAILDH, 79,73% pentru Ga(azotat)/MgAILDH, 68,11% pentru Ga(azotat)/ZnGaLDH și 65,21% pentru Ga(sulfat)/ZnGaLDH, după 24 h la concentrații de 250 $\mu\text{g/ml}$. Heterostructurile Ga/LDH nu au prezentat un efect antiproliferativ semnificativ la liniile celulare de melanom SKMel 28 la concentrațiile testate.

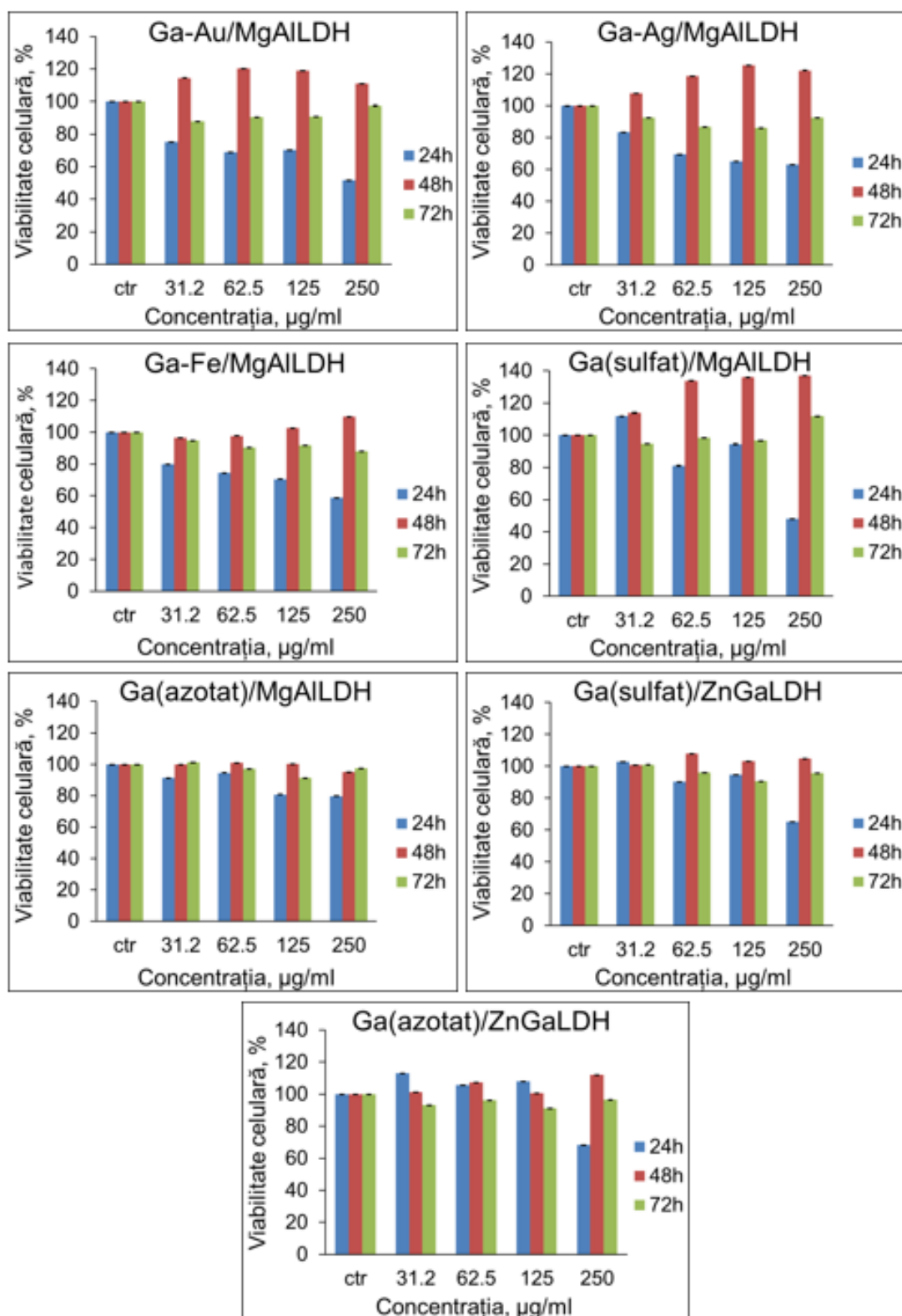


Figura 6.23. Activitatea antiproliferativă a Ga/LDH în linia celulară de melanom uman SKMel 23.

6.2. HIDROXIZI DUBLU LAMELARI DE TIP IbuLDH PENTRU ELIBERAREA CONTROLATĂ A IBUPROFENULUI

6.2.1. Introducere

LDH sunt materiale candidate care pot acționa ca un rezervor sau un purtător de livrare pentru medicamentele farmaceutice anionice, deoarece au capacitate ridicată de schimb de anioni, solubilitate dependentă de pH și toxicitate scăzută (Luengo și colab., 2021). Avantajul major al lor include simplitatea metodelor de producere, costul scăzut de preparare, biocompatibilitatea ridicată, citotoxicitatea scăzută, protecția medicamentului intercalat, îmbunătățirea solubilității și capacitatea de eliberare controlată a medicamentului (Shirin și colab., 2021). Ibuprofenul (Ibu) este un medicament antiinflamator nesteroidian (AINS) și este cel mai des utilizat medicament antipiretic și analgezic.

6.2.2. Materiale, metode și tehnici experimentale

6.2.2.1. Fabricarea MgAILDH și a heterostructurilor IbuLDH

Fabricarea nanomaterialelor precursorare MgAILDH

Hidroxiții dublu lamelari binari conținând Mg^{2+} și Al^{3+} cu rapoarte între cationii divalenți și cei trivalenți de 2/1 și 3/1 au fost sintetizați prin metoda coprecipitării, în condiții de suprasaturare scăzută, dintr-o soluție apoasă de nitrat de magneziu hexahidrat și nitrat de aluminiu nanohidrat, la pH constant. Prin varierea raportului dintre cationi și a condițiilor de sinteză, au fost preparate 4 argile anionice precursorare etichetate MgAILDH2/1, MgAILDH2/1u, MgAILDH2/1f.a. și MgAILDH3/1. Compoziția MgAILDH a fost aleasă din perspectiva biocompatibilității lor, care, atunci când sunt introduse în organism, nu provoacă un răspuns de respingere. Alegerea valorilor de 2 și 3 pentru raportul dintre aceste metale în structura stratificată se datorează faptului că solidele sunt cel mai ușor de obținut fără faze străine, iar această variație a rapoartelor promovează cantități diferite de anioni care pot fi intercalați (Machado și colab., 2021). Protocolul experimental aplicat pentru sinteza nanoargilelor MgAILDH2/1 și MgAILDH3/1 a inclus prepararea a două soluții A și B. Soluția A formată din sărurile precursorare a fost obținută ușor prin dizolvarea $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ și, respectiv, $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) (la raport molar 2/1, respectiv 3/1) în apă bidistilată într-un balon cotat de 500 ml. Soluția B (având rol de precipitant) a fost preparată prin dizolvarea Na_2CO_3 1 N (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) și NaOH 1,2 M (Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$) în 500 ml apă bidistilată. După ce au fost încălzite la $50^\circ C$, cele 2 soluții au fost introduse simultan și lent, cu debite riguros controlate, într-un vas de reacție, amestecul rezultat fiind intens agitat (300 rpm), în timp ce temperatura a fost menținută la valoarea $70^\circ C$. Suspensia rezultată a fost apoi agitată energetic, iar ulterior supusă unui

proces de maturare sub agitare constantă și lentă, la 65°C. În cele din urmă, particulele de nanoargilă au fost colectate prin filtrare la vid, spălate de 2 ori cu apă bidistilată și uscate în etuvă la 70°C. Nanoargilele anionice MgAlLDH_{2/1u} și MgAlLDH_{2/1f.a.} au fost preparate utilizând aceleași cantități și aceeași metodă ca în cazul precedent, dar prima probă a fost maturată sub ultrasunete, iar a doua nu a fost supusă maturării.

Fabricarea heterostructurilor IbuLDH

Au fost sintetizate șase probe de compozite IbuLDH, trei prin metoda adsorbției (notate IbuLDH_{ads.2/1}, IbuLDH_{ads.2/1f.a.}, IbuLDH_{ads.3/1}) și trei prin metoda reconstrucției (etichetate IbuLDH_{rec.2/1.}, IbuLDH_{rec.2/1.u.} și IbuLDH_{rec.3/1}) (denumirile indică metodele de obținere, raportul molar Mg²⁺/Al³⁺ și condițiile de fabricare a argilelor anionice precursoare). S-a utilizat Ibuprofen, sare de sodiu, Sigma-Aldrich, ≥ 98.0%.

Au fost preparate soluții de medicament de diferite concentrații, prin dizolvarea Ibu în apă bidistilată la temperatura de 35°C, astfel: pentru heterostructurile obținute prin adsorbție și pentru IbuLDH_{rec.2/1.u.}, 1 g ibuprofen a fost dizolvat în 500 ml apă; în cazul nanohibridilor IbuLDH_{rec.2/1} și IbuLDH_{rec.3/1}, 1 g ibuprofen s-a dizolvat în 200 ml de apă.

În cazul nanocompozitelor IbuLDH obținute prin adsorbție, peste soluția de medicament s-a adăugat 1 g din argila anionică preparată prin coprecipitare, în timp ce în cazul heterostructurilor IbuLDH obținute prin reconstrucție, argila precursoare (IbuLDH_{rec.2/1.u.} / IbuLDH_{rec.2/1} / IbuLDH_{rec.3/1}) a fost mai întâi calcinată la 550°C și apoi adăugată peste soluția de ibuprofen la 37°C sub agitare magnetică. În final, suspensiile au fost supuse centrifugării, uscate la temperatura camerei, mojarate și depozitate corespunzător (protejate de căldură și umiditate). Prin modelarea parametrilor de sinteză s-a urmărit obținerea unor structuri hibride care să poată fi utilizate în eliberarea controlată a medicamentelor încorporate. Toate materiale hibride IbuLDH au fost sintetizate în absența luminii și în atmosferă lipsită de dioxid de carbon.

6.2.3. Rezultate și discuții

6.2.3.5. Aplicații ale heterostructurilor IbuLDH în eliberarea controlată a medicamentului

Cantitatea de medicament a fost evaluată prin spectrofotometrie. Eliberarea în timp a medicamentului a fost evidențiată prin trasarea spectrelor soluției prelevate din mediul de eliberare (Figurile 6.38: eliberarea ibuprofenului din IbuLDH_{ads}) și 6.39: eliberarea din IbuLDH_{rec}). Spectrele indică o creștere lentă și constantă a cantităților de medicament eliberat în primele ore, ceea ce confirmă obținerea unui compozit ce confirmă potențialul practic al unei formule de medicament cu eliberare controlată/susținută.

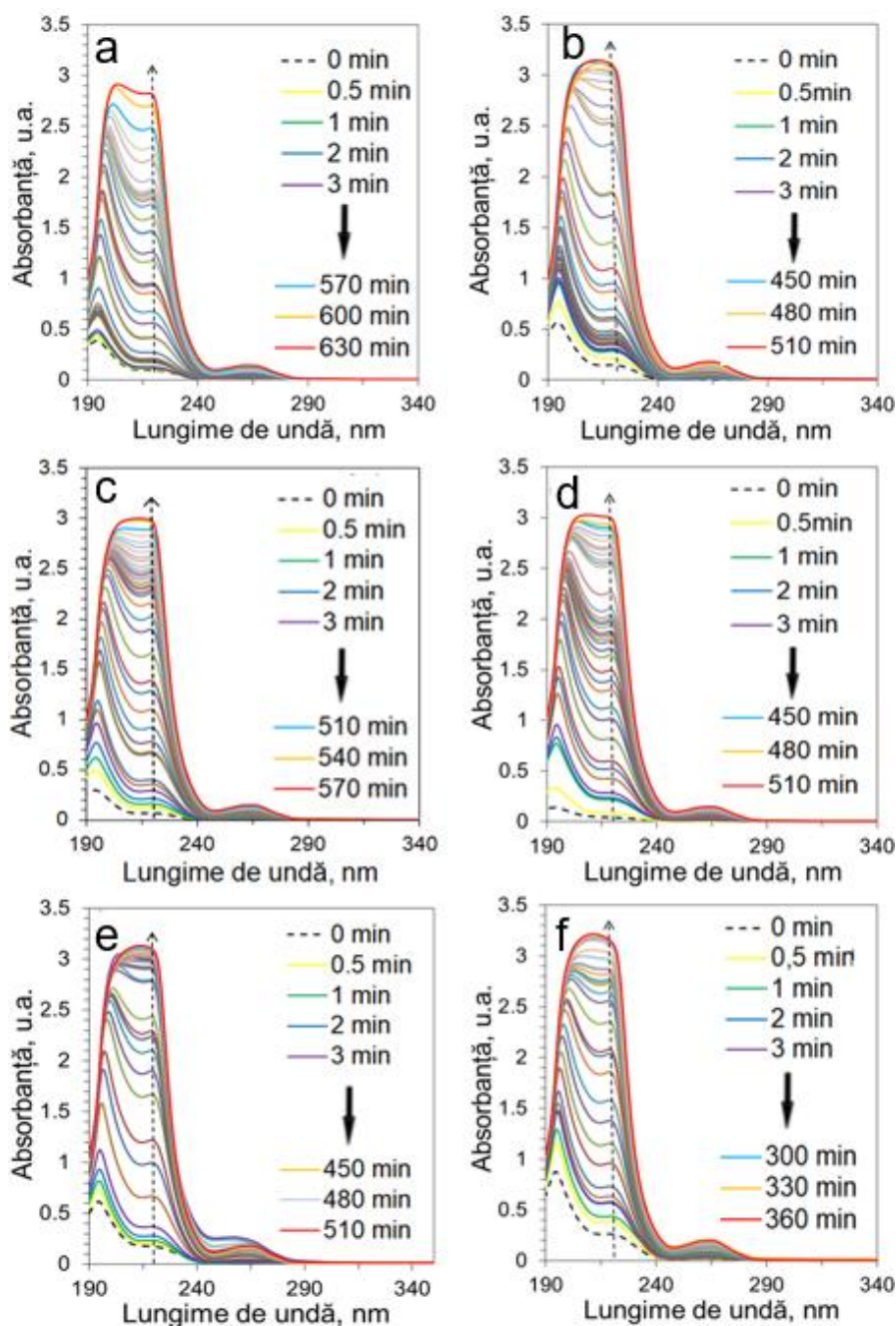


Figura 6.38. Spectrele UV – VIS pentru eliberarea ibuprofenului din: a-IbuLDH_{ads.2/1}(37⁰C), b-IbuLDH_{ads.2/1}(40⁰C), c-IbuLDH_{ads.2/1.f.a.} (37⁰C), d-IbuLDH_{ads.2/1.f.a.} (40⁰C), e-IbuLDH_{ads.3/1}(37⁰C), f- IbuLDH_{ads.3/1}(40⁰C).

Măsurarea concentrației probelor la anumite intervale de timp, la lungimea de undă $\lambda = 219$ nm a permis calcularea procentului de ibuprofen eliberat în funcție de timp (Figura 6.40). Prima etapă a procesului de eliberare, în care s-a eliberat cea mai mare parte a Ibu, poate fi atribuită eliberării de medicament organic care a fost slab adsorbit pe suprafața nanocompozitului, în timp ce eliberarea din probele reconstruite indică eliberarea lentă și susținută a ibuprofenului din spațiul interlamelar. Spre deosebire de medicamentul din stratul intermediar, Ibuprofenul din straturile exterioare va fi expus

direct la mediu și va fi eliberat/dizolvat imediat. În ceea ce privește stabilitatea LDH la pH 7,4, această matrice este capabilă să-și mențină structura lamelară, deoarece este stabilă și, în consecință, LDH acționează ca un modulator de eliberare a medicamentului (Khan și colab., 2018).

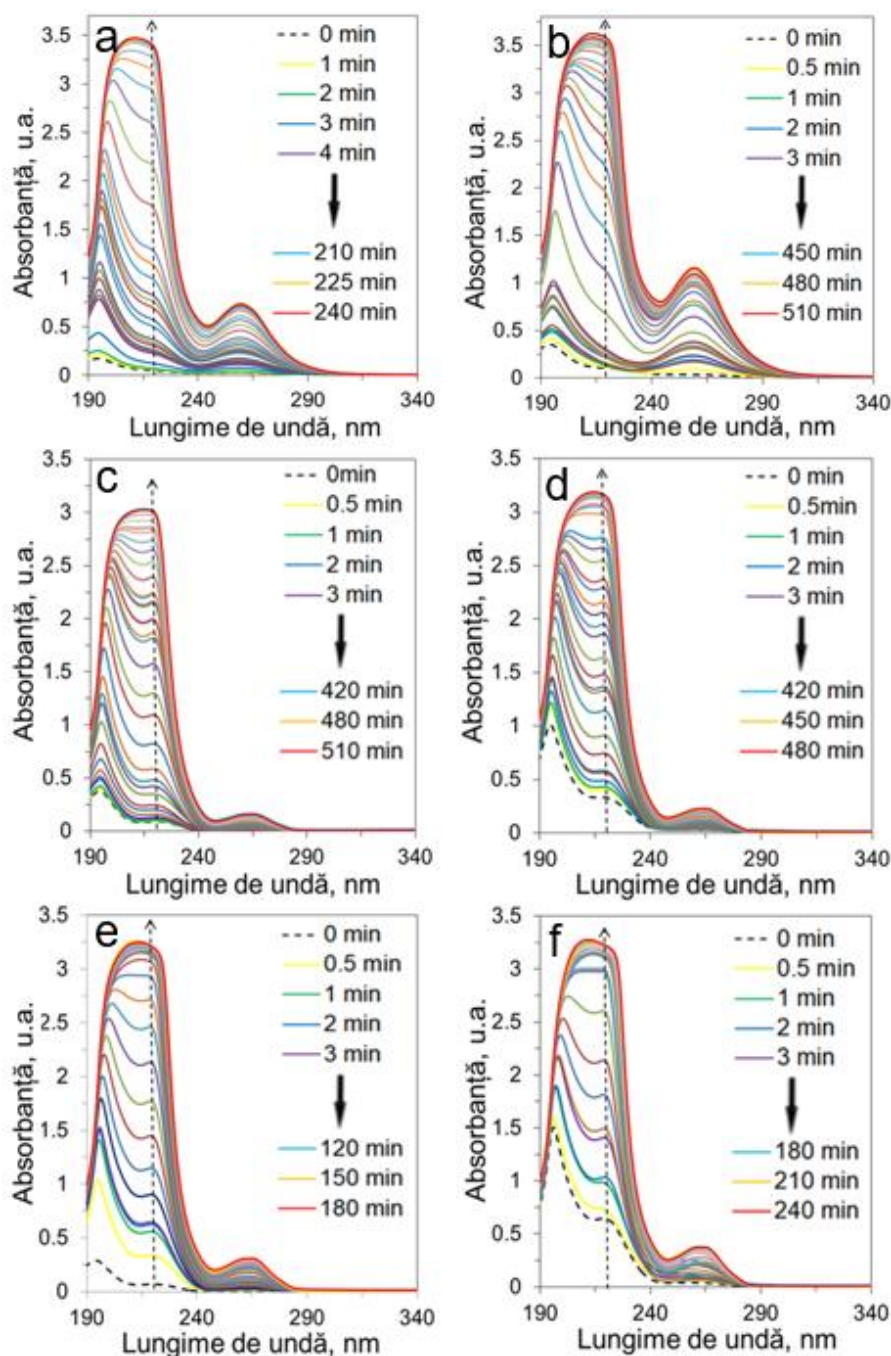


Figura 6.39. Spectrele UV – VIS pentru eliberarea ibuprofenului din: a - IbuLDH_{rec.2/1.u}(37°C), b- IbuLDH_{rec.2/1.u}(40°C), c- IbuLDH_{rec.2/1}(37°C), d- IbuLDH_{rec.2/1}(40°C), e- IbuLDH_{rec.3/1}(37°C), f- IbuLDH_{rec.3/1}(40°C).

Figura 6.40 și tabelul 6.17 arată clar că procentul de Ibu eliberat nu atinge 100%, deoarece anionii între straturi nu pot fi schimbați complet (Khan și colab., 2018). Acest fapt confirmă o dată în plus stabilitatea matricei de LDH: dacă LDH s-ar dizolva, ibuprofenul interstrat ar fi eliberat ca

urmare a dispariției matricii. Eficiența eliberării ibuprofenului din nanohibridii IbuLDH la temperatura de 40°C sunt mai mari decât cele obținute la temperatura de 37°C, acest fapt sugerând importanța proceselor de difuzie asupra eficienței procesului (difuzia este favorizată de temperaturile mai ridicate).

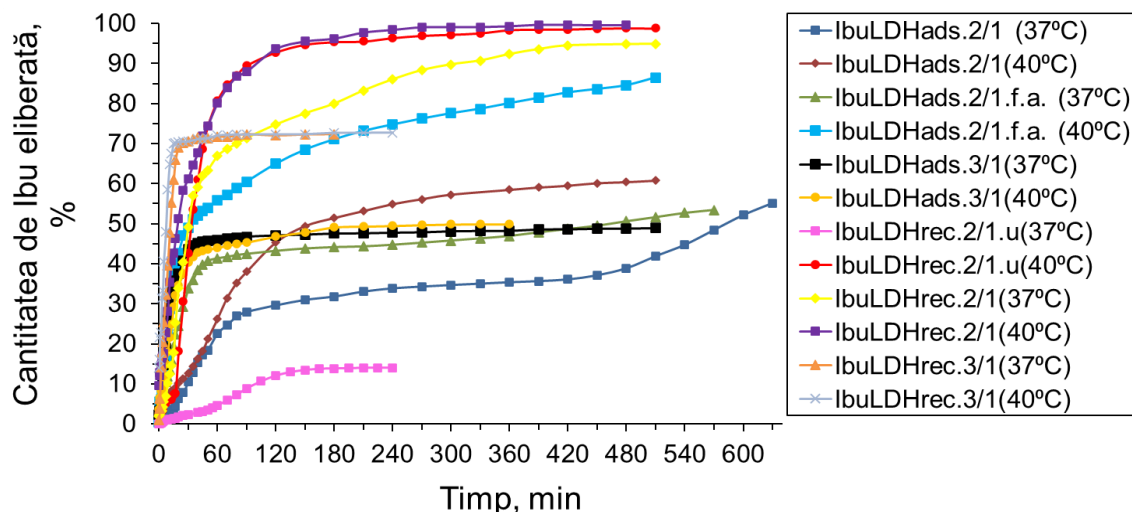


Figura 6.40. Profilele eliberării ibuprofenului din nanohibridii IbuLDH.

Tabel 6.17. Cantitățile totale de ibuprofen eliberat.

Denumire probă	37°C		40°C	
	% eliberare Ibu	nr. ore	% eliberare Ibu	nr. ore
IbuLDH _{ads.2/1}	55,13	10,5	60,75	8,5
IbuLDH _{ads.2/1.f.a.}	53,44	9,5	86,47	8,5
IbuLDH _{ads.3/1}	48,88	8,5	49,91	6
IbuLDH _{rec.2/1.u}	93,9	4	98,79	8,5
IbuLDH _{rec.2/1}	94,87	8,5	99,67	8
IbuLDH _{rec.3/1}	72,38	3	72,73	4

Procesul de eliberare în două etape poate juca un rol activ în tratamentele terapeutice, unde eliberarea rapidă în prima etapă permite stabilirea unei doze terapeutice într-o perioadă scurtă de timp, în timp ce stadiul lent permite menținerea acestei doze pentru perioade lungi, adică reduce numărul de doze care se administrează pacienților, prin eliberarea susținută a medicamentului din nanohidridul IbuLDH (Khan și colab., 2018). Cel mai mare procent de eliberare a Ibuprofenului s-a înregistrat pentru nanohibridii IbuLDH_{rec.2/1} (99,67% în 8 h) și IbuLDH_{rec.2/1.u} (98,79% în 8,5 h) la temperatura de 40°C. În prima etapă (1 h) a fost observată o explozie a eliberării Ibu (80,13%, respectiv 80,8%) și a fost atribuită prezenței anionului ibuprofen de pe suprafața externă a particulelor de LDH. În a doua etapă, circa 20% din ibuprofen a fost eliberat pe o perioadă de până la 7 ore. Această a doua fază a fost pasul-cheie al procesului de eliberare. Cele două faze au jucat un rol important în tratamentul terapeutic: eliberarea rapidă a 2/3 din doza totală urmată de eliberarea lentă a medicamentului rămas pe o perioadă lungă de timp.

CAPITOLUL 7. HETEROSTRUCTURI COMPLEXE DE TIP Ni-ZnCoFeAlLDH ȘI OXIZII LOR MICȘTI DERIVAȚI

7.1. INTRODUCERE

Dispersia diferitelor nanoparticule de metal pe suprafața hidroxizilor dublu lamelari duce la îmbunătățirea semnificativă a proprietăților heterostructurilor Me-LDH, prin combinarea proprietăților nanoargilelor LDH cu caracteristicile specifice ale metalului nanodimensionat.

Nanoparticulele de Ni (NiNP), plasmonice non-nobile, au captat atenția comunității științifice din cauza mobilității puternice a electronilor, efectului de rezonanță plasmonică de suprafață (SPR) puternic, coeficientului de absorbție bun, răspunsului ridicat la câmpul magnetic, simplității operaționale, avantajelor de rentabilitate, conductivității termice bune ($92,1-97,5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) și caracterului prietenos cu mediul (Salman și Al-Janabi, 2019).

7.2. MATERIALE, METODEDE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

7.2.1. Fabricarea ZnCoFeAlLDH, Ni-ZnCoFeAl și a oxizilor micști derivați

Matricea părinte, denumită ZnCoFeAlLDH, a fost obținută prin coprecipitare, prin adăugarea lentă sub agitare continuă a unei soluții de NaOH/Na₂CO₃ și, respectiv, a soluției care conține cantitățile adecvate de săruri metalice (cu rapoarte molare M²⁺/Me³⁺ de 3/1), sub verificarea riguroasă și menținerea constantă a valorilor pH-ului (8) și a temperaturii (338 K). Suspensiile roșiatice rezultate au fost apoi plasate în baie de ultrasunete la 59 Hz și 333 K timp de 30-40 de minute și ulterior maturate timp de aproximativ 16 ore la 338 K, filtrate la vid, spălate de două ori cu apă distilată și uscate la 353 K într-un cuptor pentru 6 ore. Toți reactivii: ZnSO₄·7H₂O, CoSO₄·7H₂O, FeSO₄·7H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, NaOH și Na₂CO₃ au fost procurați de la Sigma Aldrich (99,9%) și utilizați fără purificare suplimentară. Ulterior, 3 g din proba obținută au fost calcinate la 723 K timp de 5 ore, iar solidul rezultat a fost introdus într-o soluție apoasă de NiSO₄·7H₂O (99,9%, Sigma Aldrich). Suspensia rezultată a fost ținută sub iradiere solară folosind un simulator de lumină solară (UNNASOL US800, 250 W), timp de 30 de minute, sub agitare lentă, pentru a facilita reconstrucția rapidă a LDH. Proba astfel obținută a fost separată prin centrifugare și uscată într-un cuptor la 363 K. Această probă a fost denumită Ni-ZnCoFeAlLDH. În continuare, precursorul ZnCoFeAlLDH și LDH reconstruit au fost calcinate în aer la 1173 K, timp de 5 ore, iar aceste probe au fost notate ca ZnCoFeAlLDH-c și, respectiv, Ni-ZnCoFeAlLDH-c.

7.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

7.3.1. Caracterizare structurală prin XRD, FTIR, RAMAN, UV-Vis, DR TG/DTG/DSC

Figura 7.2 prezintă difractogramele probelor ZnCoFeAILDH și Ni-ZnCoFeAILDH reconstruit. Alura probei ZnCoFeAILDH indică formarea fazei de tip hidrotalcit, prin maximele de la $2\theta = 11,824^\circ$, $23,625^\circ$, $34,737^\circ$, $39,422^\circ$, $47,068^\circ$, $60,281^\circ$, $61,547^\circ$ corespunzătoare planelor de difracție (006), (009), (015), (018) și respectiv (113) (Carja și colab., 2017). Cele două maxime de intensitate scăzută de la $2\theta = 34,2^\circ$ și $36,267^\circ$ pot atribuite formării unor cantități mici de fază ZnO (planele (002) și (101)).

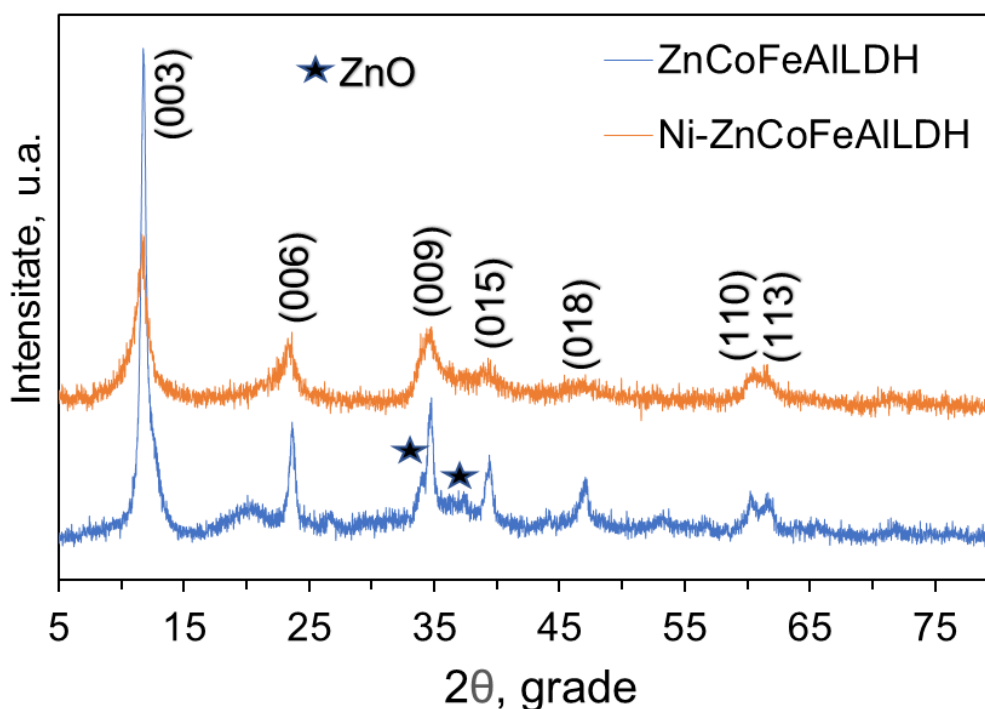


Figura 7.2. Modele XRD ale ZnCoFeAILDH și Ni-ZnCoFeAILDH (Ignat și Carja, 2024).

Reflexiile bazale simetrice și destul de ascuțite datorate planelor (003), (006) și (009), observate în difractograma Ni-ZnCoFeAILDH, demonstrează restaurarea completă a structurii stratificate a LDH după reconstrucția în soluția apoasă de NiSO₄, deși reflexiile planelor non-bazale (015) și (018) sunt de intensitate mai mică și mult mai largi. Acest lucru arată că LDH heterostructurat este alcătuit din particule mai mici și cu cristalinitate mai redusă (Carja și colab., 2017). În plus, se constată o scădere ușoară, după reconstrucție, a valorii unghiului 2θ (de la $11,824^\circ$ pentru ZnCoFeAILDH, la $11,780^\circ$ pentru Ni-ZnCoFeAILDH) corespunzătoare planului (003), ca urmare a măririi grosimii stratului interlamelar prin intercalarea anionului sulfat. Pentru Ni-ZnCoFeAILDH reconstruit nu au fost identificate semnale datorate unor faze străine pe bază de nichel, fie din cauza

cantității reduse de Ni (sub 5%) și/sau a dimensiunilor foarte mici ale particulelor de nichel. Diferența observată pentru FWHM (lățimea picului la jumătatea înălțimii) a maximelor caracteristice LDH corespunzătoare matricei și probei reconstruite implică o diferență în dimensiunea cristalitelor calculată cu ecuația Scherrer.

Din difractogramele de raze X ale materialelor calcinate la 1173,15 K (Figura 7.3), se observă că reflexiile corespunzătoare LDH au dispărut și au apărut noi reflexii puternice. Astfel, maximele asociate cu faza ZnO sunt centrate la $2\theta = 31,778^\circ$ (100), $34,434^\circ$ (002), $36,265^\circ$ (101), $47,556^\circ$ (102), $56,613^\circ$ (110), $62,880^\circ$ (103), $67,972^\circ$ (112), $69,110^\circ$ (201), $72,595^\circ$ (004) și $76,988^\circ$ (202) (Mahmoud și colab., 2022). În plus, reflexiile de la $36,46^\circ$ corespund planului (311) din aluminatul de nichel NiAl_2O_4 (Rajkumar și colab., 2020; Shamskar și colab., 2017; Song și colab., 2021), iar cele de la $55,6^\circ$ și $77,43^\circ$ se pot datora planurilor (422) și (622) ale ZnAl_2O_4 (Yuan și colab., 2017).

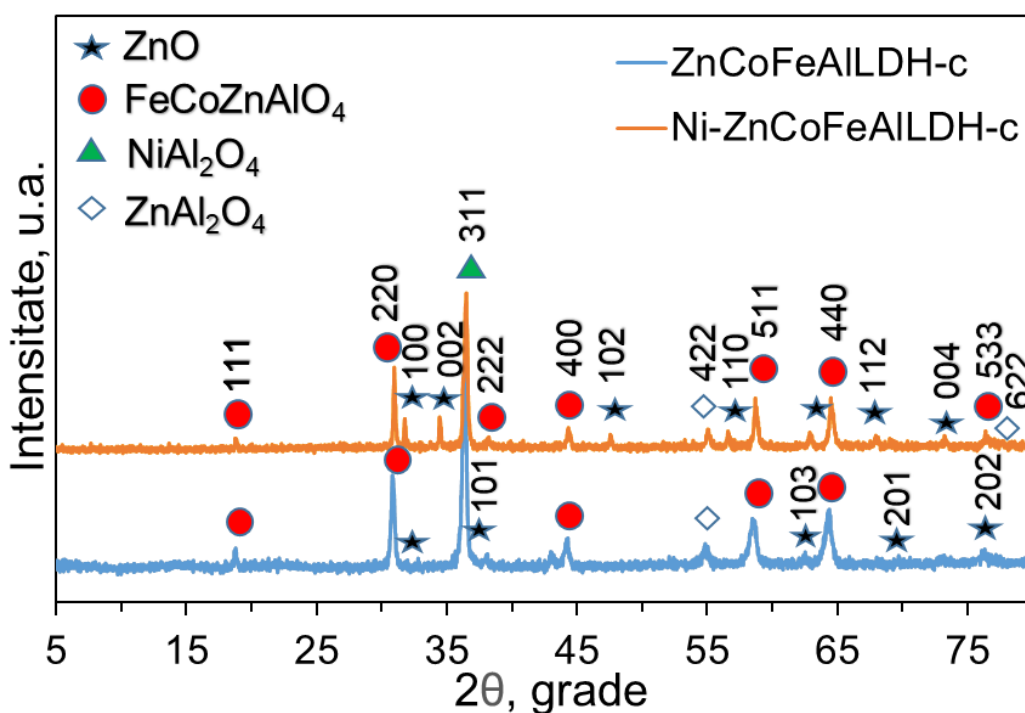


Figura 7.3. Modele XRD ale ZnCoFeAILDH-c și Ni-ZnCoFeAILDH-c după calcinare la 1173 K (Ignat și Carja, 2024).

În difractograma Ni-ZnCoFeAILDH-c, apare o nouă fază de tip FeCoZnAlO_4 , identificată după semnalele de la $18,79^\circ$ (111), $30,96^\circ$ (220), $38,129^\circ$ (222), $58,7^\circ$ (511), $64,5^\circ$ (440) și $76,4^\circ$ (533).

Spectrele FTIR înregistrate pentru materialele proaspăt sintetizate și calcinate sunt prezentate în Figura 7.4. Spectrul Ni-ZnCoFeAILDH prezintă o bandă puternică în intervalul $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, atribuită vibrațiilor de întindere O–H, în timp ce banda la 1620 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de încovoiere ale moleculelor de apă sau grupărilor hidroxil. În plus, benzile de absorbție la 1124 cm^{-1} ,

1072 cm^{-1} și 964 cm^{-1} sunt probabil asociate cu vibrațiile de încovoiere asimetrice și simetrice ale anionilor sulfat, corespunzătoare modurilor ν_3 , ν_2 și, respectiv, ν_1 . Benzile de vibrație din regiunea numerelor de undă scăzute ($<700 \text{ cm}^{-1}$) indică întinderea M-O, M-O-H și M-O-M (Sotiles și colab., 2019). Pentru Ni-ZnCoFeAILDH-c, Figura 7.4 prezintă modificarea semnificativă a straturilor intermediare datorită calcinării. Benzile corespunzătoare $\nu\text{O-H}$ și $\delta\text{H}_2\text{O}$ dispar odată cu dispariția straturilor alcătuite din octaedre definite de grupele hidroxil din LDH și îndepărtării moleculelor de apă din straturile intermediare.

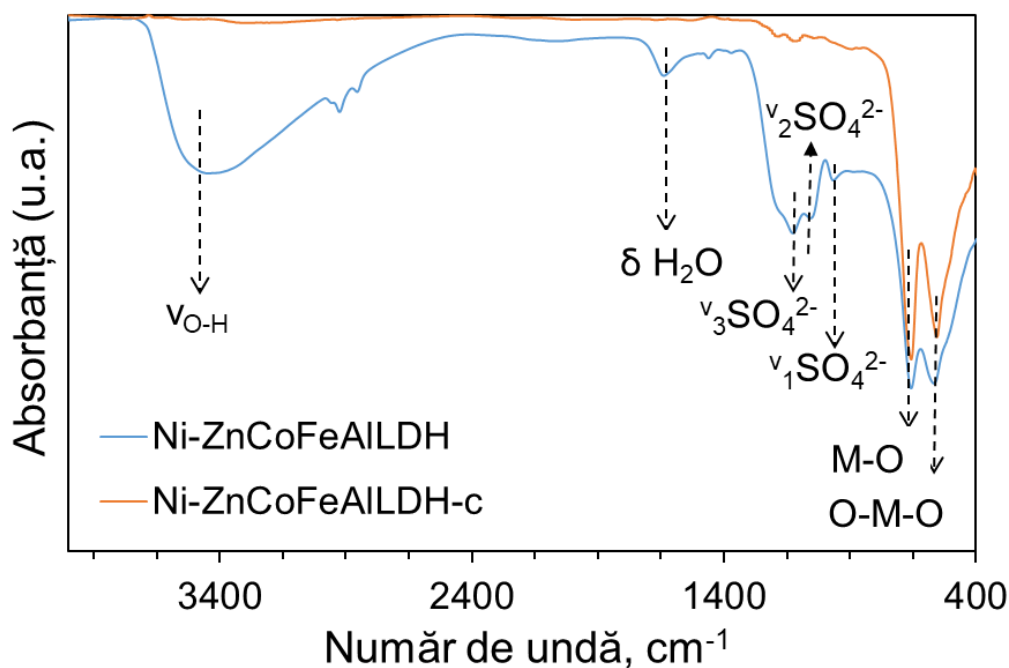


Figura 7.4. Spectrele FTIR ale Ni-ZnCoFeAILDH și Ni-ZnCoFeAILDH-c (Ignat și Carja, 2024).

7.3.2. Caracterizarea morfologică și de compoziție prin SEM, TEM, HRTEM și EDX

Caracteristicile texturale, respectiv compoziția chimică a Ni-ZnCoFeAILDH și Ni-ZnCoFeAILDH-c au fost analizate folosind tehnica SEM-EDX (Figura 7.7). Morfologia celor două probe este similară. Particulele sunt agregate neregulat, iar structura suprafeței rugoasă cu particule de diferite forme se păstrează și după calcinare. Analiza EDX-ul probelor Ni-ZnCoFeAILDH și Ni-ZnCoFeAILDH-c indică încorporarea cu succes a Ni în LDH.

Investigarea naturii și cantității speciilor de atomi din probe a fost efectuată folosind spectroscopie cu raze X cu dispersie energetică (EDX). Spectrele EDX ale probelor reconstruite, înainte și după calcinare (Figura 7.7) evidențiază prezența predominantă a elementelor Zn, Co, Fe, Al și Ni. Mai mult, spectrele EDX indică clar existența unor picuri caracteristice Ni, confirmând astfel formarea heterostructurii LDH cuaternar decorat cu nanoparticule de nichel.

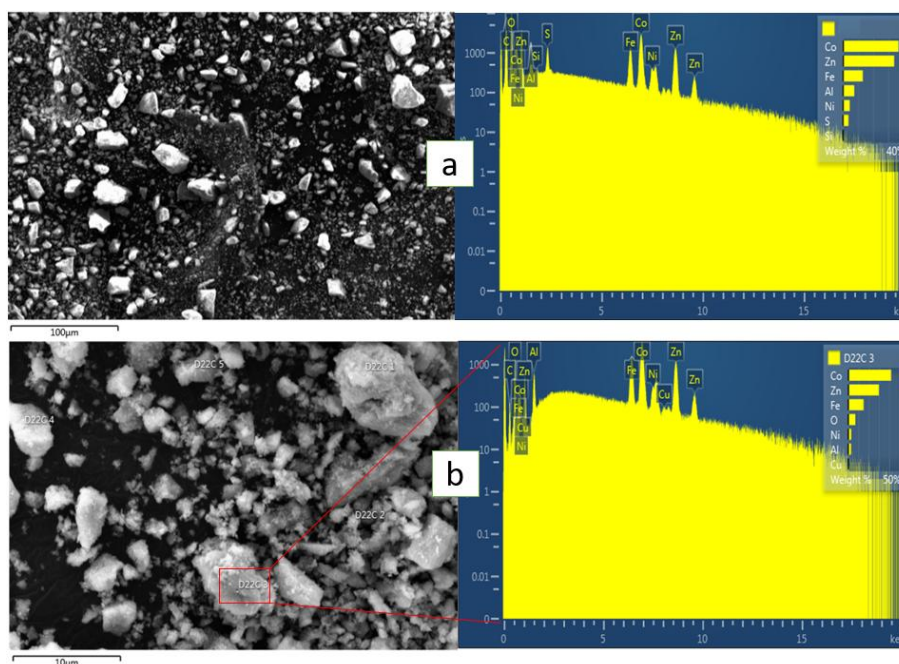


Figura 7.7. Imaginile SEM și spectrele EDX corespunzătoare ale Ni-ZnCoFeAlLDH (a) și Ni-ZnCoFeAlLDH – c (b) (Ignat și Carja, 2024).

Investigarea nanomorfologiei Ni-ZnCoFeAlLDH reconstruit a fost analizată prin TEM și HRTEM, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 7.8. Acestea arată formarea unor nanoparticule de Ni cu diametre medii mai mici cu 10 nm, dispersate pe nanoplăcile de ZnCoFeAlLDH. Imaginea SAED din Figura 7.8. arată inele bine definite care se datorează NiO bine cristalizat, confirmând astfel heterostructurarea.

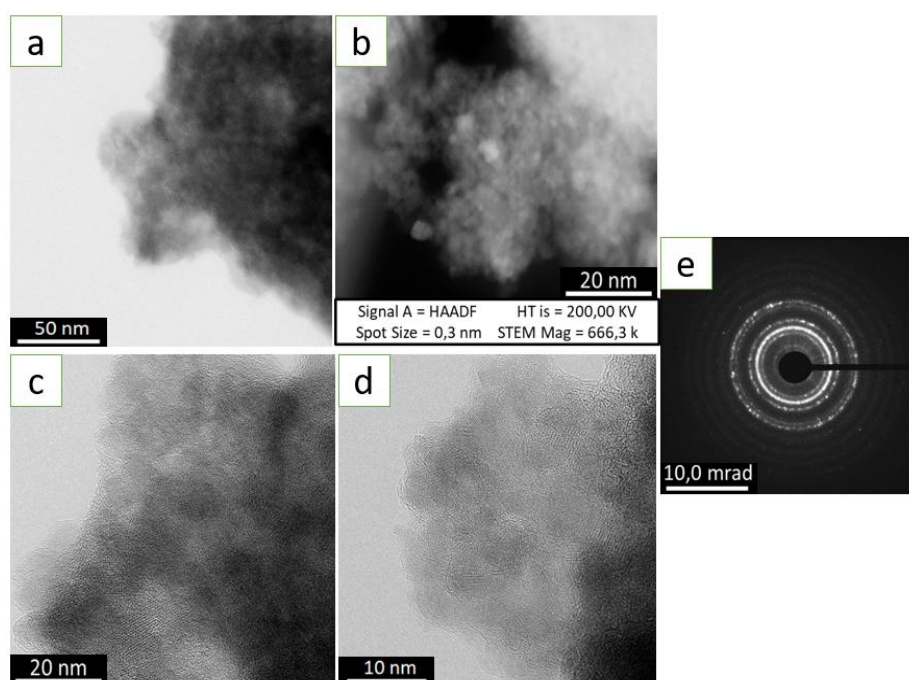


Figura 7.8. Imagini (a) TEM, (b) STEM, (c, d) HRTEM și (e) SAED pentru Ni-ZnCoFeAlLDH (Ignat și Carja, 2024).

CONCLUZII GENERALE

Activitățile de cercetare dezvoltate în această teză de doctorat au condus la obținerea unor materiale pe bază de hidroxizi dublu lamelari și a heterostructurilor acestora cu nanoparticule de metale sau oxizi metalici, la stabilirea caracteristicilor lor fizico-chimice și aplicațiile lor ca noi formulări catalitice sau adsorbanti. Mai mult, cercetarea desfășurată a condus la fabricarea de compozite hibride de tip IbuLDH și GaNP/ZnGaLDH, GaNP/MgAlLDH ca noi formulări pentru eliberarea controlată a Ibuprofenului și împiedicarea proliferării celulelor canceroase.

Studiul teoretic riguros al literaturii de specialitate din prima parte a acestei teze de doctorat, realizat pentru atingerea acestor obiective, a făcut posibilă alegerea procedurilor optime de sinteză pentru fabricarea unor nanomateriale cu proprietăți specifice și costuri reduse, a metodelor de caracterizare și, respectiv, a aplicațiilor adecvate

Partea a doua a tezei cuprinde contribuțiile proprii și prezintă rezultatele cercetărilor experimentale din a căror prelucrare și interpretare s-au evidențiat concluziile generale. Activitatea de cercetare privind sinteza catalizatorilor heterostructurați pe bază de metale plasmonice nobile/LDH substituiți cu galiu și a oxizilor micști derivați evidențiază eficiența lor fotocatalitică în degradarea 4-nitrofenolului și p-diclorbenzenului din medii apoase. Astfel, Ag_MgGaAl a prezentat cea mai bună performanță, descompunând complet poluanții testați, după 90 de minute pentru p-DCB și după 360 de minute pentru 4-NPh. Rezultatele au arătat că proprietățile plasmonice ale nanoparticulelor de Au și Ag contribuie în mod direct la stabilirea unor proprietăți fotocatalitice foarte performante.

În continuare, cercetarea s-a concentrat pe obținerea heterostructurilor formate din nanoparticule de galiu/LDH și a oxizilor micști derivați rezultați prin calcinare. Rezultatele au arătat performanțele ca noi materiale fotocatalitice în degradarea 4-nitrofenolului și fenolului și a amestecului acestor poluanți. Eficiența catalitică cea mai bună a fost obținută pentru catalizatorul Ga/ZnGaLDH_750, care a degradat 4-NPh în proporție de 90% după 130 de minute sub iradiere solară.

Rezultatul cercetărilor privind adsorbantii de tip MgAl_LDH pentru îndepărtarea ionilor de Pb (II) din medii apoase arată că adsorbția ionilor de plumb este destul de rapidă în primele 20 de minute și apoi crește lent pentru a ajunge la echilibru în aproximativ 2 ore. pH-ul joacă un rol determinant în stabilirea performanțelor procesului de adsorbție. Îndepărtarea Pb (II) din apă este maximă pentru proba P²⁴(55), fiind de 94,5% (47,25 mg/g) la o concentrație inițială de plumb de 100 mg/L și de 76,96% (1151,97 mg/g) la concentrația inițială de 1500 mg/L.

O altă direcție a acestei cercetări a vizat obținerea heterostructurilor derivate din hidroxizi dublu lamelari cu aplicații în medicină. Unul din studiile acestei secțiuni a urmărit fabricarea unor compozite heterostructurate compuse din nanoparticule de Ga și Ga-Au, Ga-Ag, Ga-Fe și matrici

MgAILDH și ZnGaLDH prin exploatarea memoriei structurale a LDH. Efectele antitumorale ale heterostructurilor Ga/MgAILDH și Ga/ZnGaLDH au fost testate in vitro pe un număr de 4 linii celulare umane, celule pigmentate de melanom uman metastatic (linia MNT-1), celule amelanotice de melanom uman primar (timpuriu) (linia MelJuso) și metastatic (linia SKMel 23 și linia SKMel 28). Viabilitatea celulară a fost determinată prin expunerea lor timp de 24h, 48h și 72h la concentrații diferite ale nanoparticulelor Ga/LDH (31,2 μg / mL, 62,5 μg / mL, 125 μg / mL și 250 μg / mL). Rezultate au concluzionat un efect antiproliferativ semnificativ la linia celulară de melanom uman MelJuso la concentrația de 250 μg/ml în cazul eșantioanelor Ga-Au/MgAILDH, Ga(sulfat)/MgAILDH, Ga(azotat)/MgAILDH și Ga(sulfat)/ZnGaLDH, cel mai scăzut procent de viabilitate celulară (44,3%) fiind înregistrat după 72 h pentru Ga-Au/MgAILDH. Răspunsul liniei celulare de melanom uman MNT-1 la diferitele doze de Ga/LDH a arătat că nanocompozitele testate se comportă ca materiale moi, fără impact semnificativ asupra proliferării celulare, cea mai pronunțată scădere a viabilității celulare MNT-1 fiind până la 78,45% pentru Ga-Au / MgAILDH, după 48 h la concentrația de 250 μg/ml. Cel mai bun efect antiproliferativ al celulelor SKMel 23 a fost înregistrat pentru Ga(sulfat)/MgAILDH, când viabilitatea celulară a ajuns la 48,22% după 24 h, la concentrația de 250 μg/ml. S-a observat că efectul antitumoral depinde de compoziția heterostructurilor și de concentrația nanoparticulelor.

Cercetările experimentale continuă cu studiul compozitelor heterostructurate de tip IbuLDH, Acestea au fost testate în eliberarea controlată a Ibuprofenului. Rezultatele au arătat o eliberare a 2/3 de medicament în prima oră, urmată de o eliberare lentă a ibuprofenului rămas pe o perioadă de aproximativ 8 ore. Mecanismul de eliberare a Ibu este puternic influențat de raportul Mg^{2+}/Al^{3+} în matricea LDH și temperatura mediului de eliberare a IbuLDH. Rezultatele arată că hibridii de tipul IbuLDH_{rec.2/1} (99,67% în 8 h) și IbuLDH_{rec.2/1.u} (98,79% în 8,5 h) au fost cei mai performanți la 40°C. Modelul modificat de difuzie parabolică și modelul de ordinul doi, ca modele cinetice, s-au potrivit cel mai bine cu comportamentul de eliberare al ibuprofenului din nanohibridii IbuLDH, dezvăluind faptul că eliberarea medicamentului a fost în principal controlată prin difuzie de suprafață sau difuzie intraparticule (spațiul interstrat). Aceste cercetări noi demonstrează faptul că compozitele heterostructurate pot fi folosite cu succes în eliberarea controlată și susținută a medicamentelor AINS în condiții fiziologice.

Ultima parte a cercetării s-a orientat spre sinteza și caracterizarea heterostructurilor formate din nanoparticule de nichel și LDH cuaternari, de tipul ZnCoFeAILDH Au fost investigate modificările asupra proprietăților fizico-chimice ale heterostructurilor de tip Ni_LDH. Rezultatele obținute demonstrează cuplarea heterostructurală dintre NP de nichel și matricea de tip ZnCoFeAILDH.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ PRIVIND SUBIECTUL TEZEI DE DOCTORAT

ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE INDEXATE ISI

1. **Ignat, E.C.**, Lutic, D., Ababei, G., Carja, G. (2022). Novel Heterostructures of Noble Plasmonic Metals/Ga-Substituted Hydrotalcite for Solar Light Driven Photocatalysis toward Water Purification, *Catalysts*, **12** (11), 1351, doi:10.3390/catal12111351 (**I.F. = 3,9**).
2. Mureseanu, M., Eliescu, A., **Ignat, E.C.**, Carja, G., Cioatera, N. (2022). Different routes of MgAl-LDH synthesis for tailoring the adsorption of Pb (II) pollutant from water. *Comptes Rendus Chimie*, **25**, 281-292, doi:10.5802/crchim.184 (**I.F. = 1,6**).
3. **Ignat, E.C.**, Carja, G. (2024). Novel Ni-ZnCoFeAlLDH heterostructures and their derived mixed oxides: studies on the structural and nanomorphology properties. *U.P.B. Scientific Bulletin, Series B*, **86** (2). ISSN 1454-2331, 93-102 (**I.F. = 0,35**).

ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE INDEXATE BDI

1. **Ignat, E.C.**, Carja, G. (2023). Using XRD and TG/DTG/DSC studies to follow the structural changes induced by the substitution of Al³⁺ with Ga³⁺ in 2-D Zn-Rich Layered Double Hydroxides matrices. *Bul. Inst. Polit. Iași*, 9-17, **69** (73), doi: 10.5281/zenodo.7766972.

ALTE PUBLICAȚII

1. **Ignat, E.C.**, Carja, G., Romila, L.E., Lutic, D. (2019). On tuning architectonics of nanoscaled assemblies of Zn-Ga-Al - based oxides obtained from layered double hydroxides precursors. *Beilstein Arh.*, 201955, doi:10.3762/bxiv.2019.55.v1.
2. Lutic, D., **Ignat, E.C.**, Carja G. (2020). On tuning the architectonics of gallium based layered double hydroxides for applications in solar responsive photocatalysis. În Zaharescu, M., Ion, A., Enăchescu, M., Lupu, N., Dascălu, D., *Nanomaterials – functional properties and applications*, **28**, 134-149, Ed. Academiei Române, București, 2020.

COMUNICĂRI ȘI POSTERE PREZENTATE LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE

1. Gabriela Carja, **Corina Eugenia Ignat**, Iuliana Biru, Horia Iovu, On the tunability of micro/nanoparticulates of ibuprofen/layered double hydroxides dry powders for targeting pulmonary delivery, Prezentare Poster la 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Constanta-Mamaia, Romania, 4-7 Septembrie 2019.
2. **Ignat Eugenia Corina**, Gilea Diana, Gabriela Carja, About tailoring the textural and structural properties of some layered double hydroxides by using Fesem and XRD analyses, Prezentare orală la Conferința Școlii Doctorale, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi", Iași, România, 22-23 Mai 2019.
3. **Corina Eugenia Ignat**, Iuliana Biru, Horia Iovu, Gabriela Carja, On the tunability of micro/nanoparticulates of ibuprofen/layered double hydroxides dry-powders for targeting pulmonary delivery, Prezentare orală la EUROCLAY International conference on clay science and technology, Sorbonne Université, Paris, 1-5 Iulie 2019.
4. **Eugenia Corina Ignat**, Gabriela Carja, Studies on the structural characteristics and nanoarhitectonics of gallium/layered double hydroxides heterostructures, Prezentare orală la 4th International Conference of the Doctoral School "Gheorghe Asachi" Technical University, Iași, România, 19–21 Mai 2021.
5. **Corina Eugenia Ignat**, Gabriela Carja, Mediating the State of Plasmonic Nanoparticles on Layered Double Hydroxides (MeNP/ LDH) for Light- Driven Photocatalysis. Prezentare orală la XVth International Symposium on Environment, Catalysis and Process Engineering, Virtual Zoom Meeting, Meeting Time Zone: Paris, France 23-25 Noiembrie 2021.
6. **Eugenia Corina Ignat**, Gabriela Carja, Tailoring the structural properties of ZnLDH substituted with Ga by using XRD and TG/DTG analysis, Prezentare orală la 5th International Conference of the Doctoral School "Gheorghe Asachi" Technical University, Iasi, România, 18-20 Mai 2022.
7. **C.E. Ignat**, A.L. Gavrilă, D. Lutic, G. Carja, Heterostructures of plasmonic nanoparticles on gallium substituted hydrotalcite for activating solar-light photocatalysis, Prezentare orală la 13th International Symposium of The Romanian Catalysis Society, RomCat 2022, Băile Govora, Romania, 22-24 Iunie 2022.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Arrabito, G., Bonasera, A., Prestopino, G., Orsini, A., Mattoccia, A., Martinelli, E., Pignataro, B., Medaglia, G. (2019). Layered Double Hydroxides: A Toolbox for Chemistry and Biology, *Crystals*, **9**(7), 361.

Benhiti, R., Ichou, A. A., Zaghloul, A., Aziam, R., Carja, G., Zerbet, M., Sinan, F., Chiban, M. (2020). Synthesis, characterization, and comparative study of MgAl-LDHs prepared by standard coprecipitation and urea hydrolysis methods for phosphate removal. *Environmental Science and Pollution Research*, **27**, 45767-45774.

Bukhtiyarova, M.V. (2019). A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *Journal of Solid State Chemistry*, **269**, 494–506.

Carja, G., Birsanu, M., Okada, K., Garcia, H. (2013). Composite plasmonic gold/layered double hydroxides and derived mixed oxides as novel photocatalysts for hydrogen generation under solar irradiation. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 9092–9098.

Carja, G., Grosu, E.F., Muresanu, M., Lutic, D. (2017). A family of solar light responsive photocatalysts obtained using $Zn^{2+} Me^{3+}$ (Me = Al/Ga) LDHs doped with Ga_2O_3 and In_2O_3 and their derived mixed oxides: a case study of phenol/4- nitrophenol decomposition. *Catal. Sci. Technol.*, **7**(22), 5402-5412.

Chen, Y., Li, W., Wang, J., Yang, Q., Hou, Q., Ju, M. (2016). Gold nanoparticles-modified $TiO_2/SBA-15$ nanocomposites as active plasmonic photocatalysts for the selective oxidation of aromatic alcohols. *RSC Adv.*, **6**, 70352–70363.

Chen, J., Hu, S., Sun, M., Shi, J., Zhang, H., Yu, H., Yang, Z. (2024). Recent advances and clinical translation of liposomal delivery systems in cancer therapy, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **193**, 106688.

El-Sonbaty, S.M., Moawed, F.S.M., Kandil, E.I., Tamamm, A.M. (2022). Antitumor and Antibacterial Efficacy of Gallium Nanoparticles Coated by Ellagic Acid. *An International Journal*, **20** (1).

Evans, D. G., Slade, R. C. T. (2006). Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. *Structure and Bonding*, **119**, 1-87.

Farhan, A., Khalid, A., Maqsood, N., Iftexhar, S., Sharif, H.M.A., Qi, F., Sillanpa, M., Asif, M.B. (2024). Progress in layered double hydroxides (LDHs): Synthesis and application in adsorption, catalysis and photoreduction. *Science of the Total Environment*, **912**, 169160.

Fei, W., Zhang, M., Fan, X., Ye, Y., Zhao, M., Zheng, C., Li, Y., Zheng, X. (2021). Engineering of bioactive metal sulfide nanomaterials for cancer therapy. *Journal of Nanobiotechnology*, **19**, 93.

Feng, X., Long, R., Wang, L., Liu, C., Bai, Z., Liu, X. (2022). A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites. *Separation and Purification Technology*, **284**, 120099.

Gilea, D., Radu, T., Muresanu, M., Carja, G. (2018). Plasmonic photocatalysts based on silver nanoparticles-Layered double hydroxides for efficient removal of toxic compounds using solar light. *Appl. Surf. Sci.*, **444**, 407–413.

Bibliografie

Gilea, D., Ciocarlan, R.G., Seftel, E.M., Cool, P., Carja, G. (2022). Engineering Heterostructures of Layered Double Hydroxides and Metal Nanoparticles for Plasmon-Enhanced Catalysis, *Catalysts*, **12**, 1210.

González, M. A., Pavlovic, I., Rojas-Delgado, R., Barriga, C. (2014). Removal of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ by layered double hydroxide–humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies. *Chemical Engineering Journal*, **254**, 605-611.

Gu, S., Lu, Y., Kaiser, J., Albrecht, M., Ballauff, M. (2015b). Kinetic analysis of the reduction of 4-nitrophenol catalyzed by Au/Pd nanoalloys immobilized in spherical polyelectrolyte brushes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 28137–28143.

He, J., Chen, J. P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, **160**, 67-78.

Ignat, E.C., Lutic, D., Ababei, G., Carja, G. (2022). Novel Heterostructures of Noble Plasmonic Metals/Ga-Substituted Hydrotalcite for Solar Light Driven Photocatalysis toward Water Purification, *Catalysts*, **12** (11), 1351.

Ignat, E.C., Carja, G. (2024). Novel Ni-ZnCoFeAlLDH heterostructures and their derived mixed oxides: studies on the structural and nanomorphology properties. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, **86**, Iss. 2. ISSN 1454-2331, 93-102.

Janani, F.Z., Taoufik, N., Khair, H., Boumya, W., Elhalil, A., Sadiq, M., Puga, A.V., Barka, N. (2021). Nanostructured layered double hydroxides based photocatalysts: Insight on synthesis methods, application in water decontamination/splitting and antibacterial activity, *Surfaces and Interfaces*, **25**, 101263.

Kaur, H., Singh, S., Pal, B. (2021). A brief review on modified layered double hydroxides for H₂ production through photoinduced H₂O splitting, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, **16**, 100451.

Khan, S.B., Alamry, K., Alyahyawi, N., Asiri, A. (2018). Controlled release of organic–inorganic nanohybrid: cefadroxil intercalated Zn–Al-layered double hydroxide, *International Journal of Nanomedicine*, **13**, 3203–3222.

Komarneni, S., Kozai, N., Roy, R. (1998). Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy. *Journal of Materials Chemistry*, **8**, 1329- 1331.

Kurtuldu, F., Mutlu, N., Boccaccini, A.R., Galusek, D. (2022). Gallium containing bioactive materials: A review of anticancer, antibacterial, and osteogenic properties. *Bioactive Materials*, **17**, 125–146.

Li, C., Wei, M., Evans, D.G., Duan, X. (2014). Layered double hydroxide-Based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents. *Small*, **10** (22), 4469–4486.

Li, T., Miras, H.N., Song, Y.F. (2017). Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH) Composite Materials: Design and Catalytic Applications, *Catalysts*, **7**(9), 260.

Liang, X., Zang, Y., Xu, Y., Tan, X., Hou, W., Wang, L., Sun, Y. (2013). Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **433**, 122-131.

Luengo, C.V., Crescitelli, M.C., Lopez, N.A., Avena, M.J. (2021). Synthesis of Layered Double Hydroxides Intercalated with Drugs for Controlled Release: Successful Intercalation of Ibuprofen and Failed Intercalation of Paracetamol, *J. Pharmaceutical Sciences*, **110**(4), 1779-1787.

Lutic, D., Ignat C., Carja G. (2020). On tuning the architectonics of gallium based layered double hydroxides for applications in solar responsive photocatalysis. In Zaharescu, M., Ion, A.,

Bibliografie

Enăchescu, M., Lupu, N., Dascălu, D. (Eds.), *Nanomaterials – functional properties and applications*, **28**, 134-149.

Machado, M.V., Jaeger, S., Zattab, L., Danczuk, M., Marangoni, R. (2021). Ibuprofen Release from Hydrotalcite-like Materials Filled into Chitosan/Alginate Composites as Promising Reabsorbable Membranes. *Materials Research*. **24**(2), e20210312.

Mahmoud, R., Mohamed, H.F.M., Hafez, S.H.M., Gadelhak, Y.M., Abdel-Hady, E.E. (2022). Valorization of spent double substituted Co–Ni–Zn–Fe LDH wastewater nanoadsorbent as methanol electro-oxidation catalyst, *Scientific Reports*, **12**(1), 19354.

Mohapatra, L., Parida, K. (2016). A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 10744–10766.

Mureseanu, M., Eliescu, A., Ignat, E.C., Carja, G., Cioatera, N. (2022). Different routes of MgAl–LDH synthesis for tailoring the adsorption of Pb (II) pollutant from water. *Comptes Rendus Chimie*, **25**, 281-292.

Nagajyoti, P.C., Lee, K.D., Sreekanth, T.V.M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, **8**, 199-216.

Park, M., Choi, C. L., Seo, T. J., Yeo, S. K., Choi, J., Komarneni, S., Lee, J. H. (2007). Reactions of Cu²⁺ and Pb²⁺ with Mg/Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, **37**(1-2), 143-148.

Pillai, S.K., Kleyi, P., De Beer, M., Mudaly, P. (2020). Layered double hydroxides: An advanced encapsulation and delivery system for cosmetic ingredients-an overview, *Applied Clay Science*, **199**, 105868.

Rahmanian, O., Amini, S., Dinari, M. (2018). Preparation of zinc/iron layered double hydroxide intercalated by citrate anion for capturing Lead (II) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, **256**, 9- 15.

Rajkumar, T., Sápi, A., Ábel, M., Farkas, F., Gómez-Pérez, J.F., Kukovecz, Á, Kónya, Z. (2020). Ni–Zn–Al-Based Oxide/Spinel Nanostructures for High Performance, Methane-Selective CO₂ Hydrogenation Reactions, *Catalysis Letters*, **150**, 1527–1536.

Salman, A.M., Al-Janabi, A. (2019). Ni-NPs doped PVA: An efficient saturable absorber for generation multiwavelength Q-switched fiber laser system near 1.5 μm. *Optical Materials*, **98**, 109418.

Seftel, E.M., Puscasu, M., Mertens, M., Cool, P., Carja, G. (2015). Photo-responsive behavior of γ-Fe₂O₃ NPs embedded into ZnAlFe-LDH matrices and their catalytic efficiency in wastewater remediation. *Catal. Today*, **252**, 7–13.

Shamskar, F.R., Rezaei, M., Meshkani, F. (2017). The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasoundassisted co-precipitated Ni–Al₂O₃ nanocatalyst in dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 4155–4164.

Shandilya, P., Sharma, R., Arya, R.K., Kumar, A., Vo, D.V.N., Sharma, G. (2022). Recent progress and challenges in photocatalytic water splitting using layered double hydroxides (LDH) based nanocomposites. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**(88), 37438-37475.

Shirin, V.K.A., Sankar, R., Johnson, A.P., Gangadharappa, H.V., Pramod, K. (2021). Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide *Journal of Controlled Release*, **330**, 398–426.

Song, K.H., Jeong, S.K., Jeong, B.H., Lee, K.Y., Kim, J. (2021). Effect of the Ni/Al Ratio on the Performance of NiAl₂O₄ Spinel-Based Catalysts for Supercritical Methylcyclohexane Catalytic Cracking, *Catalysts*, **11**(3), 323.

Bibliografie

Sotiles, A.R., Gomez, N.A.G., dos Santos, M.P., Grassi, M.T., Wypych, F. (2019). Synthesis, characterization, thermal behavior and exchange reactions of new phases of layered double hydroxides with the chemical composition $[M_6^{+2}Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot (A(H_2O)_6) \cdot 6H_2O$ ($M^{+2} = Co, Ni$; $A = Li^+, Na^+, K^+$), *Appl. Clay Sci.* **181**, 105217.

Titus, D., Samuel, E.J.J., Roopan, S.M. (2019). Nanoparticle characterization techniques, Green Synthesis. *Characterization and Applications of Nanoparticles*, 303-319.

Yuan, X., Jing, Q., Chen, J., Li, L. (2017). Photocatalytic Cr (VI) reduction by mixed metal oxide derived from ZnAl layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* **143**, 168–174.

Zhang, F., Song, Y., Song, S., Zhang, R., Hou, W. (2015). Synthesis of Magnetite–Graphene Oxide-Layered Double Hydroxide Composites and Applications for the Removal of Pb (II) and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solutions. *ACS Applied Materials Interfaces*, **7**, 7251-7263.

Zhou, H., Zhenmao, J., Wei, S. (2018). A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb^{2+} ions in water. *Applied Clay Science*, **153**, 29- 37.

Zubair, M., Daud, M., McKay, G., Shehzad, F., Al-Harathi, M. (2017). Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. *Applied Clay Science*, **143**, 279-292.