



**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI**

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departamentul de Bioresurse și Știința Polimerilor

**Rezumat teză de doctorat**  
**Materiale cu aplicații în biomimetică**

**Autor:** Ing. Mihaela Oancea (căsăt. Beregoi)

**Coordonator științific:** Prof. Dr. Ing. Horia Iovu

București

- 2018 -



# CUPRINS

## Introducere

### CAPITOLUL 1. RAPORT CRITIC AL DATELOR DE LITERATURĂ

1.1. Biomimetică: definiție, tipuri, clasificare materiale.....	1
1.2. Materiale biomimetice pe bază de oxid de zinc și paladiu/oxid de paladiu.....	4
1.3. Materiale biomimetice pe bază de polianilină și polipirol.....	7
1.4. Actuatori: definiție, clasificare, materiale utilizate, factori care influențează deplasarea polimerilor conductori .....	12

### CAPITOLUL 2. ARHITECTURI BIOMIMETICE: PREPARARE ȘI CARACTERIZARE

2.1. Metode de preparare.....	20
2.2. Tehnici de caracterizare .....	31

### CAPITOLUL 3. OBIECTIVELE TEZEI ȘI ELEMENTE DE ORIGINALITATE

3.1. Obiectivele tezei de doctorat.....	40
3.2. Elemente de originalitate.....	41

### CAPITOLUL 4. SISTEME BIOMIMETICE DE TIP FIBRE ORGANICE/OXIZI METALICI

4.1. Membrane fibroase proteice acoperite cu oxid de zinc.....	43
4.2. Fibre de polimetacrilat de metil acoperite cu oxid de zinc .....	48
4.3. Fibre de polimetacrilat de metil acoperite cu paladiu/oxid de paladiu .....	55

### CAPITOLUL 5. MICROACTUATORI PE BAZĂ DE FIBRE DE POLIMETACRILAT DE METIL ACOPERITE CU POLIANILINĂ

5.1. Fabricarea fibrelor de polimetacrilat de metil acoperite cu polianilină .....	63
5.2. Caracterizarea morfologică și structurală.....	66
5.3. Teste de citotoxicitate .....	68
5.4. Investigarea proprietăților electrochimice.....	73
5.5. Performanțele microactorului în mediu lichid .....	75

## **CAPITOLUL 6. MICROACTUATORI PE BAZĂ DE TUBURI DE POLIANILINĂ**

6.1. Fabricarea tuburilor pe bază de polianilină.....	79
6.2. Caracterizarea morfologică și structurală.....	80
6.3. Investigarea proprietăților electrochimice.....	82
6.4. Performanțele microactorului în mediu lichid .....	86

## **CAPITOLUL 7. MICROACTUATORI PE BAZĂ DE PANGLICII DE NYLON 6,6 ACOPERITE CU POLIPIROL**

7.1. Fabricarea panglicilor de nylon 6,6 acoperite cu polipirol.....	91
7.2. Caracterizarea morfologică .....	93
7.3. Investigarea proprietăților electrochimice.....	94
7.4. Performanțele microactorului în mediu lichid. Aplicații .....	96

## **CAPITOLUL 8. MICROACTUATORI PE BAZĂ DE MEMBRANE FIBROASE PROTEICE ACOPERITE CU POLIPIROL**

8.1. Fabricarea membranelor fibroase proteice acoperite cu polipirol.....	105
8.2. Caracterizarea morfologică și structurală.....	106
8.3. Investigarea proprietăților electrochimice.....	109
8.4. Performanțele microactorului: în mediu lichid, în aer și în atmosferă cu umiditate controlată. Aplicații.....	110

## **CAPITOLUL 9. CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE.....**

Referințe bibliografice .....	125
-------------------------------	-----

Diseminare rezultate

## **Mulțumiri**

*Doresc să îi mulțumesc d-lui **Prof. Dr. Ing. Horia Iovu**, în calitate de coordonator științific, pentru sprijinul științific și permanenta îndrumare acordată pe perioada de pregătire.*

*De asemenea, aș dori să le mulțumesc membrilor comisiei: **CSI Dr. Ionuț Enculescu**, **Prof. Dr. Ing. Ioana Demetrescu** și **Prof. Dr. Lucian Ion** pentru faptul că au acceptat să refereze această teză.*

*D-lui **CSI Dr. Ionuț Enculescu** îi sunt recunoscătoare pentru încredere și îndrumarea științifică acordată la formarea mea ca cercetător, oferindu-mi șansa de a-mi desfășura activitatea în cadrul grupului de Nanostructuri Funcționale. Astfel, am avut oportunitatea de a-mi înuși cunoștințe despre numeroase tehnici de preparare și caracterizare disponibile în cadrul infrastructurii INCDFM, acestea fiind utile în obținerea rezultatelor din cadrul acestei teze.*

*Mulțumesc **CSI Dr. Victor Diculescu** și **CSI Dr. Ing. Nicoleta Preda**, pentru sfaturile constructive valoroase și corecturile sugerate pe parcursul redactării tezei.*

*De asemenea, aș vrea să le mulțumesc pentru colaborarea în diferite etape ale acestei teze: d-lui **CSI Dr. Victor Diculescu** (măsurători electrochimice și sinteze de Pd/PdO), d-nei **CSI Dr. Ing. Nicoleta Preda** (măsurători optice, sinteze chimice de ZnO și furnizare membrane proteice), d-nei **CSI Dr. Monica Enculescu** (măsurători optice), d-nei **CSII Dr. Elena Matei** (sinteze electrochimice de ZnO), **ACS Drd. Alexandru Evanghelidis** (preparări de fibre/panglici electrofilate), d-nei **CSIII Dr. Irina Zgură** (măsurători unghi de udare), d-lui **CSII Dr. Liviu Nedelcu** (măsurători Difracție de Raze X) și d-lui **CSIII Dr. Paul Ganea** (analize Spectroscopie de Infraroșu). De asemenea, mulțumesc d-nei **Prof. Dr. Anca Dinischiotu**, **Dr. Mihaela Radu** de la Universitatea din București și d-lui **CSIII Dr. Florin Iordache** de la Institutul de Biologie și Patologie Celulară "Nicolae Simionescu" pentru testele celulare realizate. Le mulțumesc și pentru sfaturile acordate și atmosfera amicală creată.*

*Mulțumesc și celorlalți membri ai grupului de cercetare în care îmi desfășor activitatea, care au contribuit la formarea mea profesională: **CSIII Dr. Camelia Florica**, **CS Dr. Andreea Costăș**, **CSIII Dr. Mădălina Bârsan-Ignat**, **CSIII Dr. Adrian Enache**, **ACS Melania Onea**, **ACS Anca Aldea**. De asemenea, le mulțumesc și pentru atmosfera relaxantă*

*și suportul moral. Mulțumesc d-nei **Mirela Rădulescu** pentru ajutorul acordat, susținerea morală și încurajare.*

*Nu în ultimul rând vreau să le mulțumesc **Conf. Dr. Ing. Cristina Busuioc, CS Dr. Ing. Corina Ciobotaru, CS Dr. Ing. Claudiu Ciobotaru, CS Dr. Raluca Negrea și CS Dr. Liliana Trîncă** pentru suportul moral acordat.*

*Aș dori să mulțumesc comisiei de îndrumare formată din **Prof. Dr. Ing Sorina Gârea, Prof. Dr. Ing. Paul Stănescu și Prof. Dr. Ing. Cătălin Zaharia**, precum și membrilor grupului de Materiale Polimerice Avansate (în special **Prof. Dr. Ing. Izabela Stancu, Dr. Ing. Diana Dragusin, Dr. Ing. Andrada Serafim, Drd. Ing. Mihaela Bunea**) din cadrul Universității Politehnica din București, condus de dl **Prof. Horia Iovu** pentru sugestiile oferite la susținerea rapoartelor din cadrul stagiului doctoral.*

*Mulțumesc **soțului și familiei** mele pentru înțelegerea și susținerea acordată, sprijinul lor fiind esențial în toată această perioadă.*

## Introducere

Teza de doctorat intitulată "*Materiale cu aplicații în biomimetică*" este structurată în **9 capitole** și un capitol dedicat bibliografiei. Astfel, în cadrul acestei teze de doctorat s-a urmărit **dezvoltarea de materiale** cu aplicații în biomimetică și anume fabricarea de structuri miez-coajă care să fie integrate în **dispozitive biomedicale de tipul actuatorilor** (mușchi artificiali, micromanipulatoare, mâini mecanice), **senzorilor**, etc.

**Primul capitol** al tezei intitulat "*Raport critic al datelor de literatură*", format din patru subcapitole este dedicat noțiunilor introductive despre legătura dintre natură și multitudinea de materiale, dispozitive, obiecte, proceduri create de cercetători/ingineri în vederea îmbunătățirii calității vieții. Acesta este compus din șase figuri și patru tebele.

**Cel de-al doilea capitol** al tezei intitulat "*Arhitecturi biomimetice: preparare și caracterizare*", format din două subcapitole și zece figuri, se referă la metodele de preparare utilizate la dezvoltarea de noi structuri plecând de la materiale consacrate în domeniu (precum polianilina (PANI), polipirolul (PPy), ZnO, Pd) cât și tehnicile de caracterizare folosite la investigarea noilor structuri.

În **capitolul trei** intitulat "*Obiectivele tezei și elemente de originalitate*", împărțit în două subcapitole, sunt redate obiectivele tezei și elementele originale care se regăsesc în teză.

**Capitolul patru** intitulat "*Sisteme biomimetice de tip fibre organice/oxizi metalici*" este divizat în trei subcapitole dedicate acoperirii fibrelor naturale de tip membrane proteice recoltate din cojile de ou (ESM) și sintetice (fibrele electrofilate de poli(metacrilat de metil) (PMMA) cu oxizi metalici (ZnO, PdO) și caracterizării structurilor preparate în vederea utilizării lor în aplicații biomimetice. Acesta este format din 21 de figuri și două tabele.

În **capitolul cinci** intitulat "*Microactuatori pe bază de fibre de PMMA acoperite cu PANI*", împărțit în cinci subcapitole și format din 16 figuri este descrisă fabricarea și caracterizarea unor materiale pe bază de fibre electrofilate de PMMA acoperite cu PANI, scopul final fiind dezvoltarea de actuatori pentru aplicații biomedicale. În acest scop, s-au avut în vedere două căi de preparare a microfibrilor acoperite cu PANI: - prepararea de fibre electrofilate nealiniat acoperite integral cu PANI și prepararea de fibre aliniat acoperite doar pe o parte cu polimerul electroactiv.

În **capitolul șase** intitulat "*Microactuatori pe bază de tuburi de PANI*", format din patru subcapitole, nouă figuri și un tabel, este prezentată fabricarea și caracterizarea unor noi configurații de actuatori folosind microtuburi de PANI. Acestea au fost obținute plecând de

la fibrele acoperite integral cu PANI, prin dizolvarea miezului de PMMA folosind un solvent care nu alterează structura PANI. S-au pus în evidență și capacitatea acestora de a se deplasa la aplicarea unor stimuli electrici.

**Capitolul șapte** intitulat "*Microactuatori pe bază de panglici de nylon 6,6 acoperite cu PPy*", divizat în patru subcapitole și compus din 19 figuri, se referă la dezvoltarea de actuatori pe bază de micropanglici electrofilate de poli(hexametilen adipamida) (nylon 6,6) care să identifice modificarea unor anumiți stimuli externi ca pH-ul și temperatura electrolitului.

**Capitolul opt** intitulat "*Microactuatori pe bază de ESM acoperite cu PPy*", împărțit în patru subcapitole cu 15 figuri, se referă la fabricarea de dispozitive multifuncționale cu aplicații variate, prin preluarea de structuri model din natură și folosirea acestora ca șablon la preparare de noi materiale. Dacă în capitolele anterioare s-au folosit șabloane fibrilare sintetice de tipul fibrelor de PMMA sau panglicilor de nylon 6,6 obținute prin electrofilare, în acest capitol s-au utilizat șabloane naturale precum ESM la dezvoltarea de actuatori.

În final, teza se încheie cu **capitolul nouă** intitulat "*Concluzii și perspective*" unde sunt expuse concluziile generale ale tezei și direcțiile viitoare de cercetare.

Trebuie menționat că numerotarea paginilor din cuprins, figurilor și referințele din text păstrează forma celor din teză.

**Cuvinte cheie:** biomimetică, polianilină, polipirol, actuator, electrofilare, fibre, tuburi, panglici, oxid de zinc, paladiu/oxid de paladiu, membrane fibroase proteice.



## CAPITOLUL 1. RAPORT CRITIC AL DATELOR DE LITERATURĂ

**Biomimetismul** este un termen care definește legătura dintre natură și materialele, sistemele artificiale, dispozitivele create de om pentru îmbunătățirea calității vieții. Inspirați de natură, inginerii au dezvoltat echipamente ce copiază îndeaproape sau imită (în limite largi) proprietățile și funcțiile sistemelor biologice și nu numai [1]. Termenul de biomimetism derivă din limba greacă, prin sudarea a două cuvinte: *bios* - viață și *mimesis* - a imita [2]. Astfel, se poate vorbi despre o ramură nouă a științei (cu rădăcini străvechi) ce își propune să dezvolte metode de proiectare și procesare a unor structuri ce pot fi utilizate la fabricarea de dispozitive care imită funcții întâlnite în natură.

Materialele biomimetice sunt create artificial pe baza unor surse de inspirație din natură. Obiectivul principal este optimizarea proceselor de preparare și folosirea de materii prime cât mai prietenoase cu mediul înconjurător, ieftine și ușor accesibile pentru dezvoltarea de dispozitive multifuncționale cu caracteristici adaptabile și aplicabilitate în numeroase domenii de interes.

O clasificare detaliată a materialelor cu aplicații în biomimetică ar fi imposibil de realizat deoarece domeniul biomimeticii este extrem de vast iar aplicațiile vizate sunt multiple, plecând de la medicină până la arhitectură și construcții. În acest context, o enumerare a structurilor folosite la fabricarea de dispozitive care să imite natura poate fi făcută din punct de vedere al tipurilor de materiale și anume:

- organice;
- anorganice;
- hibride.

În general, sistemele hibride prezintă o multitudine de avantaje dat fiind că acestea conferă dispozitivului final flexibilitatea părții organice, dar și proprietăți ale părții anorganice precum conductivitatea electrică ridicată. În plus, morfologia și dimensiunile acestor structuri sunt foarte importante în dezvoltarea unor dispozitive biomimetice. Astfel, interesul este focalizat pe prepararea unor structuri cu dimensiuni reduse, în acord cu datele raportate în literatura de specialitate privind folosirea micro- sau nano-structurilor, în vederea îmbunătățirii semnificative a proprietăților produsului final [4,5].

În domeniul materialelor cu suprafață activă mare, o atenție deosebită este acordată recuperării unor deșeuri pentru folosirea acestora ca materii prime pentru sinteza de nanomateriale [13]. În acest context, un exemplu îl reprezintă ESM caracterizate de o

structură fibroasă cu pori intercalați [14]. Astfel, se valorifică structuri din natură pentru prepararea de nanomateriale și implicit dezvoltarea de dispozitive multifuncționale care mimează natura. Așadar, se poate vorbi despre un produs final cu un cost redus datorită faptului că o parte din materia primă constă într-un material recuperat. Din punct de vedere compozițional, membrana este formată, în principal, din proteine (80 – 85 %) din care 10 % de tip colagenic (tip I, V, X) și 70 - 75 % alte tipuri de proteine și glicoproteine. Fiecare fibră a membranei conține un miez bogat în colagen și un înveliș glicoproteic [14].

**ZnO** este un semiconductor intens studiat, fiind utilizat la fabricarea de (bio)senzori, dezvoltarea de celule solare, sisteme de filtrare a apei, materiale cu aderență controlată, etc [21]. Aplicațiile multiple ale ZnO sunt justificate de metodele de preparare relativ simple ce folosesc materii prime accesibile și de proprietățile structurale, biocompatibilitatea și stabilitatea în timp.

De asemenea, **Pd și PdO** prezintă un interes deosebit pentru domeniul senzorilor, fotocatalizei și catalizei reacțiilor de oxidare/reducere [39,40]. Proprietatea cea mai importantă a filmelor de Pd constă în capacitatea acestui metal de a adsorbi pe suprafață și a absorbi molecule de H<sub>2</sub>, fiind des folosit pentru dezvoltarea de senzori care să monitorizeze modificări de pH datorită timpului de răspuns rapid, sensibilității ridicate într-un interval larg de pH dar și stabilității sale [41].

**PANI** este un polimer conductor foarte utilizat datorită metodelor de preparare chimice și electrochimice relativ simple, a costului scăzut și a disponibilității materialelor precursore dar și a stabilității în timp [57]. Cea mai folosită metodă de obținere a PANI este cea electrochimică deoarece sinteza se realizează controlat, pe un substrat conductor, materialul depunându-se doar în zonele dorite.

Ca și PANI, **PPy** este un polimer conductor electroactiv folosit frecvent în dezvoltarea de materiale biomimetice precum mușchii artificiali, senzori, ferestre inteligente, etc. [71,72]. Conductivitatea PPy se bazează pe migrarea ionilor și electronilor de-a lungul catenelor polimerice. PPy este izolator în forma redusă, odată cu oxidarea crescând și conductivitatea electrică a acestuia.

În plus, un **actuator** este un sistem care transformă o sursă de energie în lucru mecanic, cu scopul de a produce deplasarea întregului sistem. Sursa de energie ce acționează actuatorul poate fi de natură electrică, termică, magnetică, pneumatică, hidraulică, etc. [83]. Prin asocierea cu mușchii corpului uman care răspund la primirea unor impulsuri electrice de la creier, structurile cele mai folosite sunt cele care răspund la aplicarea unor stimuli electrice. Materialele folosite uzual la fabricarea de actuatori cu aplicații biomedicale pot fi împărțite în

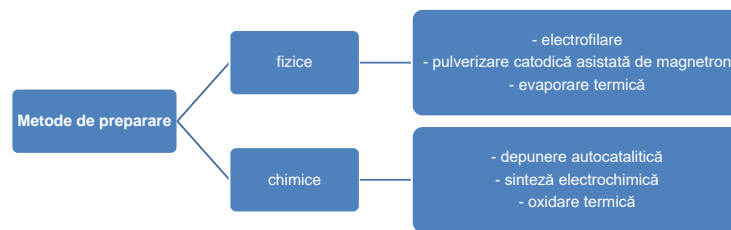
trei clase: polimeri electroactivi, aliaje cu memorie și ceramici electroactive, utilizarea fiecărei clase prezentând atât avantaje cât și dezavantaje.

Un actuator electrochimicomecanic este format din trei componente principale: un catod, un anod și o sursă de ioni (electrolitul) [89]. Însă, de-a lungul timpului au fost fabricați și actuatori care să funcționeze în aer datorită absorbției vaporilor de apă. Actuatorii de acest tip sunt cei pe bază de PPy, procesele de sorbție/desorbție a moleculelor de apă în filmul polimeric producând dilatarea/contractia actuatorului.

## CAPITOLUL 2. ARHITECTURI BIOMIMETICE: PREPARARE ȘI CARACTERIZARE

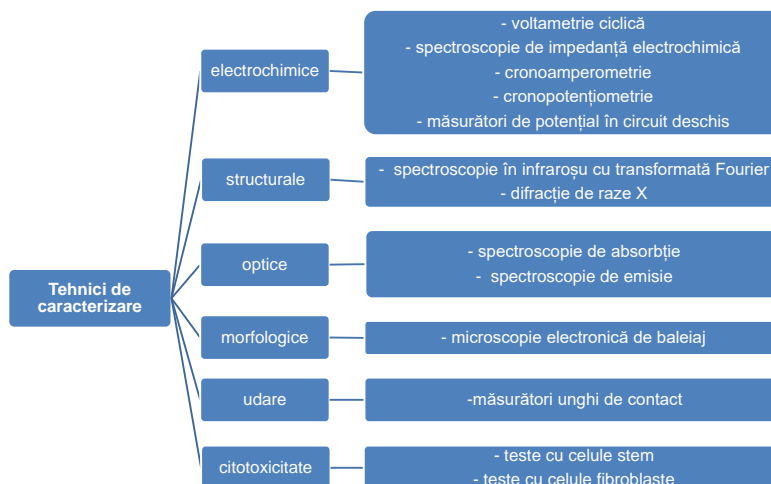
În ultimii ani, prepararea materialelor și dispozitivelor biomimetice cu aplicații în domenii cu impact ridicat asupra îmbunătățirii calității vieții oamenilor (de exemplu: medical, farmaceutic, energetic, etc.), a fost abordată prin dezvoltarea unei game extrem de variate de metode de sinteză. Dintre acestea, atenția s-a focalizat asupra metodelor de preparare relativ simple, care nu implică substanțe chimice precursore costisitoare și care nu necesită folosirea unor instalații complexe.

Metodele de preparare utilizate în cadrul acestei teze de doctorat pot fi clasificate în metode fizice și chimice, prezentate succint în **Figura 2.1**. De asemenea, se preferă și combinarea unor metode fizice cu sinteza electrochimică sau chimică pentru ca, în final, materialul și dispozitivul creat să se apropie cât mai mult de modelul din natură.



**Figura 2.1.** Clasificarea metodelor de preparare folosite în cadrul tezei de doctorat.

Tehnicile de caracterizare ale materialelor biomimetice sunt variate, fiind alese în funcție de natura structurilor analizate (compus organic, anorganic sau compozit). Astfel, în **Figura 2.8** sunt redate sistematizat tehnicile de caracterizare folosite în cadrul acestei teze de doctorat.



**Figura 2.8.** Clasificarea tehnicilor de caracterizare utilizate în cadrul tezei de doctorat.

## **CAPITOLUL 3. OBIECTIVELE TEZEI ȘI ELEMENTE DE ORIGINALITATE**

### **Obiectivele tezei de doctorat**

**Scopul** acestei teze de doctorat a constat în dezvoltarea de materiale pentru fabricarea de sisteme biomimetice, care pot fi întrebuințate la construcția de substituenți ai mușchilor naturali, la manipularea de micro/nano-obiecte sau celule, dezvoltarea de senzori, etc. Pentru atingerea acestui scop au fost urmărite următoarele obiective ( $O_{1-4}$ ):

**O<sub>1</sub>**. Identificarea materialelor adecvate pentru aplicațiile menționate anterior. Astfel, s-a urmărit dezvoltarea de dispozitive funcționale în medii specifice fiecărei aplicații vizate utilizând materiale cu tradiție în domeniu. PANI și PPy sunt cei mai utilizați polimerii conductori la fabricarea de actuatori. De asemenea, oxizii metalici sunt folosiți cu succes la fabricarea de senzori dar și în altele aplicații inspirate din natură. Astfel, luând în considerare rezultatele anterioare publicate în literatura de specialitate, s-a ajuns la concluzia că materialele cu suprafață specifică mare pot îmbunătăți semnalul dar și capacitatea de deplasare a senzorului/actorului.

Pentru atingerea acestui deziderat, s-a optat pentru folosirea de șabloane obținute prin electrofilarea unor polimeri (precum PMMA sau nylon 6,6) și bio-șabloane fibroase naturale (ESM). Toate materialele utilizate au avantajul major că sunt biocompatibile, ceea ce le face potrivite pentru aplicații în domeniul biomedical (mușchi artificiali sau biosenzori). În plus, utilizarea membranelor fibroase naturale are ca avantaje principale dispobilitatea rapidă și faptul că nu implică practic costuri.

**O<sub>2</sub>**. Prepararea noilor structuri folosind sistemele identificate ca fiind cele mai potrivite pentru aplicațiile alese. În acest scop, șabloanele fibrilare sintetice sau naturale au fost acoperite cu materialele polimerice sau oxidice, obținându-se sisteme de tip miez-coajă care păstrează atât proprietățile fibrelor (cum ar fi flexibilitate, suprafață specifică mare) cât și funcționalitatea PANI, PPy, Pd/PdO și ZnO.

**O<sub>3</sub>**. Caracterizarea structurilor preparate din punct de vedere morfologic, structural, electrochimic, al citotoxicității și proprietăților de udare. În acest sens, fibrele electrofilate cât și membranele proteice s-au analizat din punct de vedere al morfologiei înainte și după acoperirea cu polimerii electroactivi sau oxizii metalici, pentru a determina topologia filmelor depuse, timpul de depunere optim al compușilor și grosimea filmelor de polimeri conductori depuse. De asemenea, obținerea polimerilor conductori cât și a structurilor oxidice pe

șabloanele amintite a fost evidențiată prin măsurători structurale specifice fiecărei grupe de compuși (difracție de raze X (XRD) pentru oxizi și spectroscopie de infraroșu (FTIR) pentru polimeri). Comportamentul electrochimic a fost analizat folosind numeroase tehnici electrochimice de caracterizare. Citotoxicitatea fibrelor de PMMA acoperite cu PANI a fost analizată prin efectuarea de teste folosind celule stem și celule fibroblaste.

**O4.** Integrarea structurilor preparate în dispozitive funcționale cu capacități de deplasare și senzorialitate. În acest sens, pentru structurile acoperite cu ZnO au fost investigate proprietățile de udare pentru ulterioarele aplicații (ca de exemplu acoperiri inteligente, fotocataliză, mână mecanică, etc.), fibrele acoperite cu Pd/PdO au fost analizate ca senzor flexibil și purtabil, iar toate structurile acoperite cu PANI și PPy au fost testate în configurația de actuatori.

### **Elemente de originalitate**

**În premieră**, membrane fibroase proteice recoltate din cojile de ou au fost acoperite cu ZnO folosind depunerea autocatalitică, fiind investigate proprietățile structurale, morfologice, optice și de udare ale acestora.

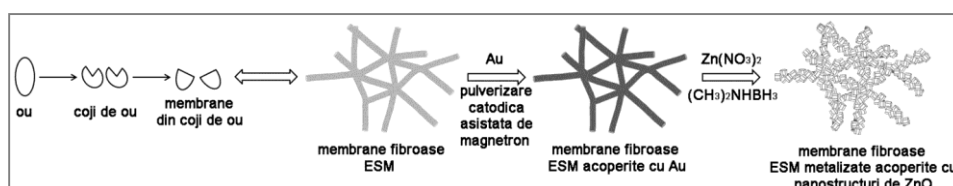
Tot **în premieră** au fost preparate fibre electrofilate polimerice acoperite cu ZnO după electrochimic (morfologia ZnO fiind controlată prin varierea potențialului aplicat și a compoziției băii de depunere). Mai mult decât atât, o **abordare originală** de fabricare a unui senzor de pH pe bază de fibre polimerice electrofilate acoperite cu Pd/PdO este prezentată în cadrul acestei teze de doctorat.

În ceea ce privește dezvoltarea de actuatori, **în premieră**, fibrele polimerice electrofilate acoperite electrochimic (integral sau parțial) cu PANI au fost testate în configurația de actuator. În plus, atât metoda de fabricare a microtuburilor pe bază de PANI cât și testarea acestora ca actuatori este prezentată **în premieră** în această teză (după cunoștințele noastre în literatura de specialitate sunt prezentate doar configurații tubulare de actuatori pe bază de PPy [146,98]). Fabricarea micropanglicilor acoperite cu PPy și integrarea acestora în actuatori care se deplasează dar care pot să indentifice și modificări de curent, pH sau temperatură sunt prezentate într-o **manieră originală**. Folosirea ca actuatori a membranelor proteice acoperite electrochimic cu PPy este prezentată, de asemenea **în premieră** în această teză de doctorat (până în prezent în literatura de specialitate au fost raportate doar trei lucrări privind combinarea unor astfel de membrane cu PANI și PPy pentru aplicații de tip senzori/supercapacitori [18,147,148]).

## CAPITOLUL 4. SISTEME BIOMIMETICE DE TIP FIBRE ORGANICE/OXIZI METALICI

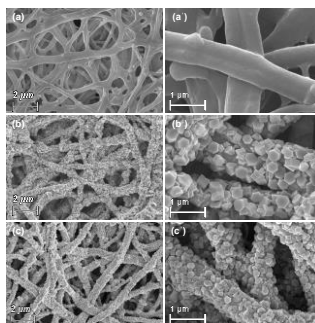
### 4.1 Membrane fibroase proteice acoperite cu oxid de zinc

Acest subcapitol se referă la dezvoltarea unor materiale biomimetice prin preluarea de structuri din natură și folosirea acestora ca model. În acest context, membranele fibroase proteice (ESM) recoltate din cojile de ou au fost utilizate ca substrat pentru sinteza de nanostructuri de ZnO. Lucrările publicate până în prezent având ca tematică folosirea ESM în sinteza de oxizi metalici menționează obținerea de nanostructuri prin imersia membranelor în soluții conținând precursori de tip sare metalică și calcinarea ulterioară a acestora. Însă, în cazul de față s-a dorit funcționalizarea membranei cu nanostructuri de ZnO, deci păstrarea șablonului pentru o rezistență mecanică mai bună și eventual pentru folosirea acesteia ca platformă pentru dezvoltarea de senzori [149]. În acest scop, ESM au fost recoltate din cojile de ou, acoperite cu un film de Au pe o față sau pe ambele fețe. După aurire, ESM au fost imersate într-o soluție precursoră de ZnO, în final obținându-se structura fibrilară a ESM acoperită cu nanostructuri de ZnO (**Figura 4.1**).



**Figura 4.1.** Reprezentarea schematică a procesului de acoperire a ESM cu nanostructuri de ZnO.

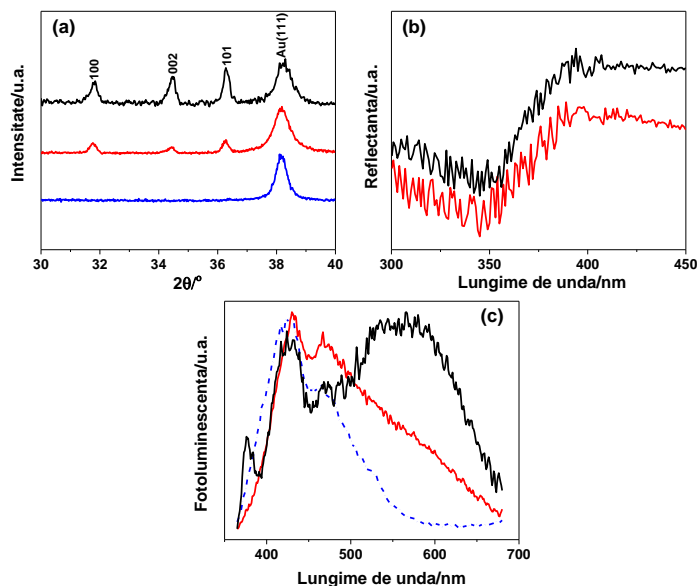
Analizând morfologic s-a putut observa că în funcție de configurația depunerii ZnO, pe o față sau pe ambele fețe ale ESM, dimensiunile prismelor de ZnO depuse pe ESM pot varia între ~ 100 - 200 nm pentru ESM acoperită pe o față și ~50 – 100 nm pentru ESM acoperită pe ambele fețe (**Figura 4.2**).



**Figura 4.2.** Imaginile SEM la mărimi diferite ale: (a, a') ESM metalizată, ESM acoperită cu ZnO (b, b') pe o față și (c, c') pe ambele fețe.

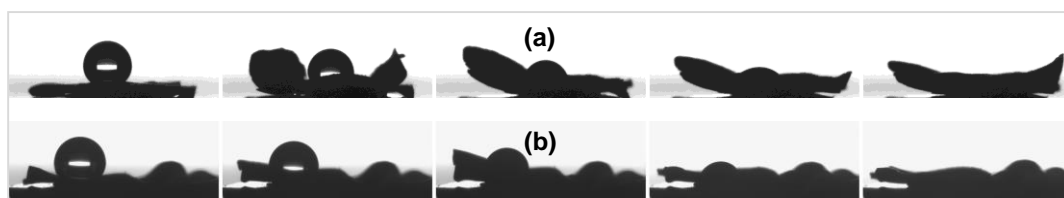
Rezultatele pot fi corelate cu influența asupra mecanismului de reacție a stratului catalizator de Au prezent pe o singură față sau pe ambele fețe ale membrane.

Folosind tehnici de caracterizare ca XRD, spectroscopia de reflexie și de emisie, s-a pus în evidență formarea ZnO cât și proprietățile optice ale acestuia (**Figura 4.4**).



**Figura 4.4.** (a) Difractogramele XRD ale ESM aurită (linia albastră) și membranelor acoperite cu ZnO pe o față (linia roșie) și pe ambele fețe (linia neagră); (b) Spectrele de reflexie ale ESM acoperită cu ZnO pe o față (linia roșie) și pe ambele fețe (linia neagră); (c) Spectrele de fotoluminescență ale ESM aurită (linia albastră), ESM acoperită cu ZnO pe o față (linia roșie) și pe ambele fețe (linia neagră).

De asemenea, au fost investigate și proprietățile de udare prin măsurarea unghiului de contact și difuziei unei picături de apă în membrane. Toate suprafețele au caracter hidrofob, în cazul membranelor acoperite cu ZnO unghiurile de contact având valori de  $\sim 130^\circ$ . În ceea ce privește difuzia unei picături de apă, timpii de difuzie sunt: 220 s pentru ESM acoperită cu ZnO pe o singură față și 350 s pentru ESM acoperită cu ZnO pe ambele fețe (**Figura 4.7**).



**Figura 4.7.** Imaginile fotografice preluate în timpul difuziei picăturii de apă în ESM metalizată acoperită cu ZnO (a) pe o față și (b) pe ambele fețe.

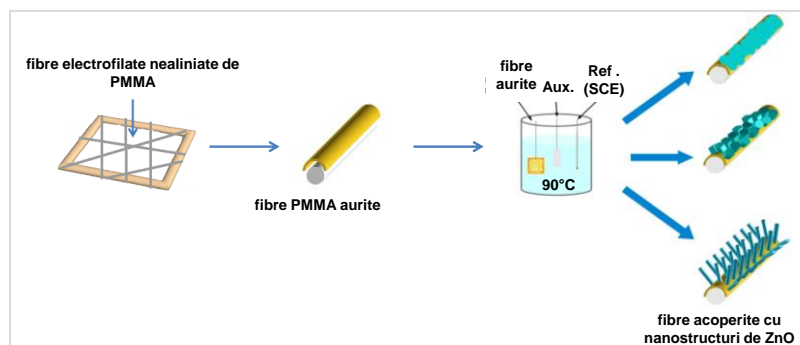
De menționat faptul că timpii de difuzie cresc pe măsură ce suprafața fibrelor este acoperită cu stratul de Au și ulterior cu nanostructurile de ZnO. Această creștere graduală a



timpului de difuziei este datorată atât micșorării spațiului dintre fibre (prin acoperirea acestora cu straturi succesive de Au și ZnO) cât și caracterului hidrofob specific nanostructurilor de ZnO depuse prin metoda autocatalitică.

#### **4.2. Fibre de poli(metacrilat de metil) acoperite cu o oxid de zinc**

În cel de-al doilea subcapitol se detaliază o altă tehnică de sinteză a ZnO, cea electrochimică, folosind ca șabloane suport fibrele sintetice de PMMA obținute prin electrofilare. În plus, prin modificarea compoziției și concentrației reactanților din baia de depunere dar și a potențialului aplicat pot fi obținute nanostructuri de ZnO cu morfologii diferite [153]. În acest context, fibrele de PMMA electrofilate nealiniat colectate pe cadrane de Cu, au fost acoperite cu un film de Au și apoi transferate pe substraturi de sticlă cu electrozi de Au/Ti. Depunerea electrochimică a ZnO s-a realizat folosind o celulă electrochimică termostatăă cu trei electrozi, unde fibrele aurite au fost folosite ca electrozi de lucru (**Figura 4.8**). Compoziția băilor de depunere a fost: 5 mM  $Zn(NO_3)_2$  + 100 mM  $KNO_3$ , 50 mM  $Zn(NO_3)_2$  + 100 mM  $KNO_3$ , 5 mM  $Zn(NO_3)_2$  + 100 mM  $KCl$ , 50 mM  $Zn(NO_3)_2$  + 100 mM  $KCl$  și 0.2 M  $Zn(NO_3)_2$  + 100 mM  $KCl$  prin aplicare unui potențial de -0.80, -0.90, -1.00 și -1.10 V.



**Figura 4.8.** Reprezentarea schematică a etapelor implicate în acoperirea electrochimică a fibrelor electrofilate de PMMA cu nanostructuri de ZnO.

Analizând morfologic toate probele astfel preparate s-a observat că:

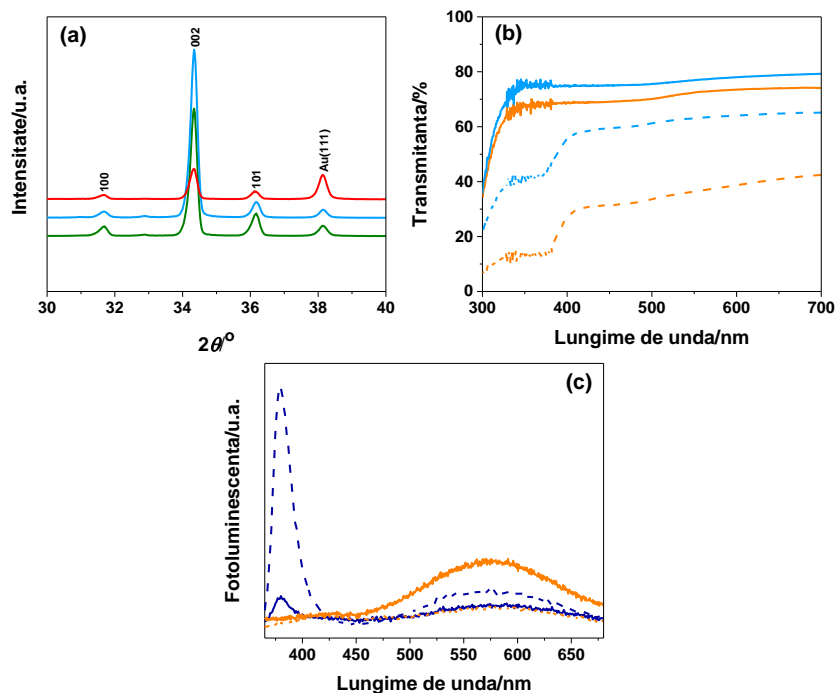
- baia de depunere formată din 5 mM  $Zn(NO_3)_2$  și 100 mM  $KNO_3$ , și aplicarea de -0.80 și -0.90 V generează pe fibrele metalizate de PMMA nanostructuri relativ netede de ZnO, formate din prisme hexagonale aplatizate, iar aplicând -1.00 și -1.10 V se obțin baghete hexagonale cu lungimea de câțiva micrometri și diametrul de câteva sute de nanometri;
- baia de depunere formată din 50 mM  $Zn(NO_3)_2$  și 100 mM  $KNO_3$ , generează un film de ZnO mai împachetat, compact, format prin întrepătrunderea de nanoplăchete;

- baia de depunere formată din 5 mM  $Zn(NO_3)_2$  și 100 mM KCl și aplicarea de -0.80 și -0.90 V generează hexagoane mai proeminente sau mai netede, iar prin aplicarea de -1.00 și -1.10 V se obțin nanostructuri cu dimensiuni mai reduse și mai compactate;

- baia de depunere formată din 50 mM  $Zn(NO_3)_2$  și 100 mM KCl generează plachete cu extremitățile ascuțite pentru -0.80 și -0.90 V și nanobaghetă și plachete pentru -1.00 și -1.10 V;

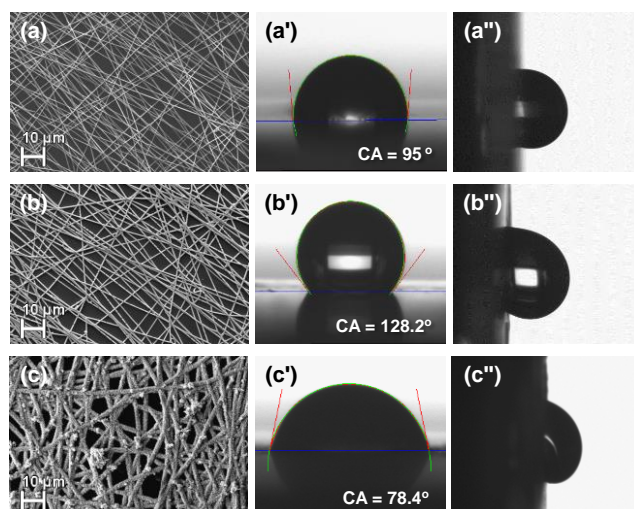
- baia de depunere formată din 0.2 M  $Zn(NO_3)_2$  și 100 mM KCl generează plachete cu extremitățile ascuțite (pentru -0.90 V) sau o structură fibrilară bine împachetată care formează un film, a cărui grosime crește pe măsură ce potențialul de electrodepunere devine mai electronegativ.

De menționat că și în acest caz, folosind tehnici de caracterizare ca XRD, spectroscopia de reflexie și de emisie, s-a pus în evidență formarea ZnO cât și proprietățile optice ale acestuia (**Figura 4.15**).



**Figura 4.15.** (a) Difractogramele XRD pentru ZnO sintetizat folosind o baie de depunere cu 50 mM  $Zn(NO_3)_2$  și 100 mM  $KNO_3$  la aplicarea de: -0.90 V (linia roșie), -1.00 V (linia bleu) și -1.10 V (linia verde); (b) Spectrele de transmisie pentru două probe înregistrate înainte (linia continuă) și după (linia punctată) acoperirea cu ZnO sintetizat la aplicarea de -1.00 V și folosind fie o soluție cu 5 mM (linia bleu) fie 50 mM (linia portocalie)  $Zn(NO_3)_2$  și 100 mM  $KNO_3$ ; (c) Spectrele de fotoluminescență pentru fibrele acoperite cu ZnO folosind o soluție cu 5 mM  $Zn(NO_3)_2$  și 100 mM  $KNO_3$  (linia portocalie) sau 0.2 M  $Zn(NO_3)_2$  și 100 mM KCl (linia albastră) la aplicarea de: -0.90 V (linia continuă) și -1.00 V (linia punctată).

În ceea ce privește tipul de udare, s-a observat că toate probele investigate au un caracter hidrofob cu excepția celei acoperite cu baghete. De asemenea, s-a analizat și comportamentul unei picături de apă pe o probă înclinată la  $90^\circ$ . Astfel, pentru toate probele investigate, picătura de apă își menține forma sferică și nu se rostogolește de pe probă când aceasta este înclinată. Acest rezultat poate fi explicat prin prisma unui efect de tip "gecko" datorat unor interacții de tip Van der Waals între picătura de apă și suprafața nanostructurilor de ZnO (**Figura 4.16**).

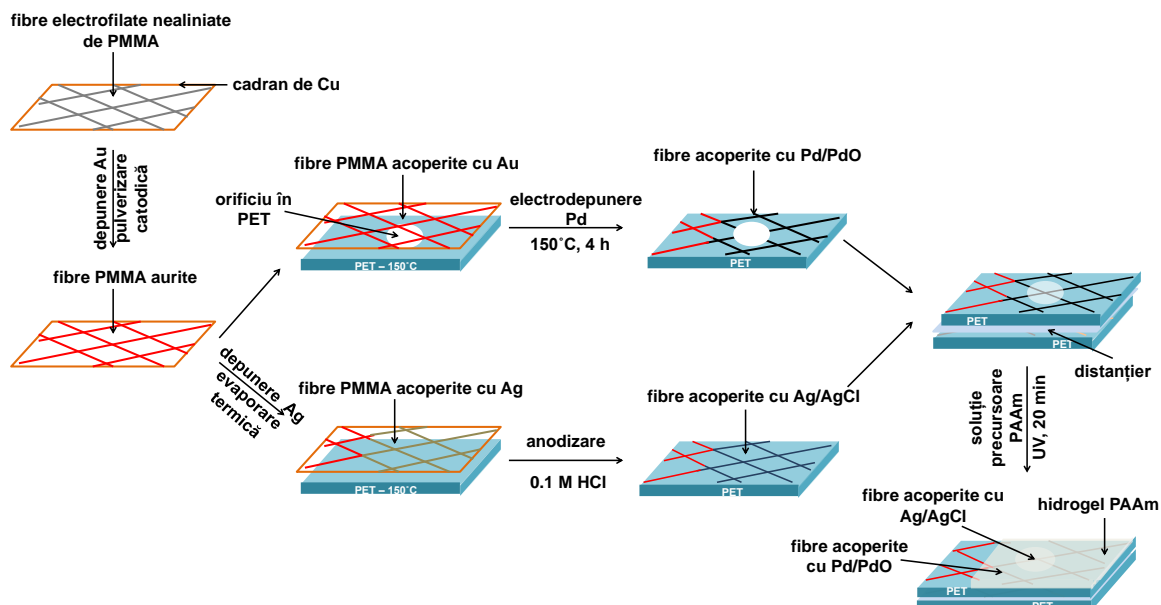


**Figura 4.16.** Imaginile SEM și fotografiile optice ale formei picăturilor de apă prezente pe suprafața probelor (inclusiv comportamentul picăturii pe probele înclinate la  $90^\circ$ ) și valorile unghiurilor de contact pentru: (a, a', a'') fibrele de PMMA metalizate, (b, b', b'') fibrele acoperite cu ZnO la aplicarea de  $-1.00$  V, folosind o baie de depunere formată din  $0.2$  M  $Zn(NO_3)_2$  și  $100$  mM KCl și (c, c', c'') fibrele acoperite cu ZnO la aplicarea de  $-1.00$  V, folosind o baie de depunere formată din  $5$  mM  $Zn(NO_3)_2$  și  $100$  mM  $KNO_3$ .

Așadar, prin modificarea condițiilor de depunere electrochimică a ZnO, s-au obținut structuri fibrilare acoperite cu ZnO cu morfologii diferite, proprietățile acestora depinzând de nanostructurarea filmelor depuse.

### **4.3. Fibre de polimetacrilat de metil acoperite cu paladiu/oxid de paladiu**

În cel de-al treilea subcapitol, s-a urmărit dezvoltarea unor configurații de senzori purtabili, capabili să identifice modificările de pH la nivelul pielii, prin monitorizarea ionilor  $H^+$  din transpirație [155]. În acest context, fibre electrofilate de PMMA metalizate și atașate de folii flexibile de PET au fost folosite ca electrozi microstructurați pentru depunerea electrochimică a Pd, cu formarea PdO în urma unui tratament termic aplicat metalului (**Figura 4.17**).



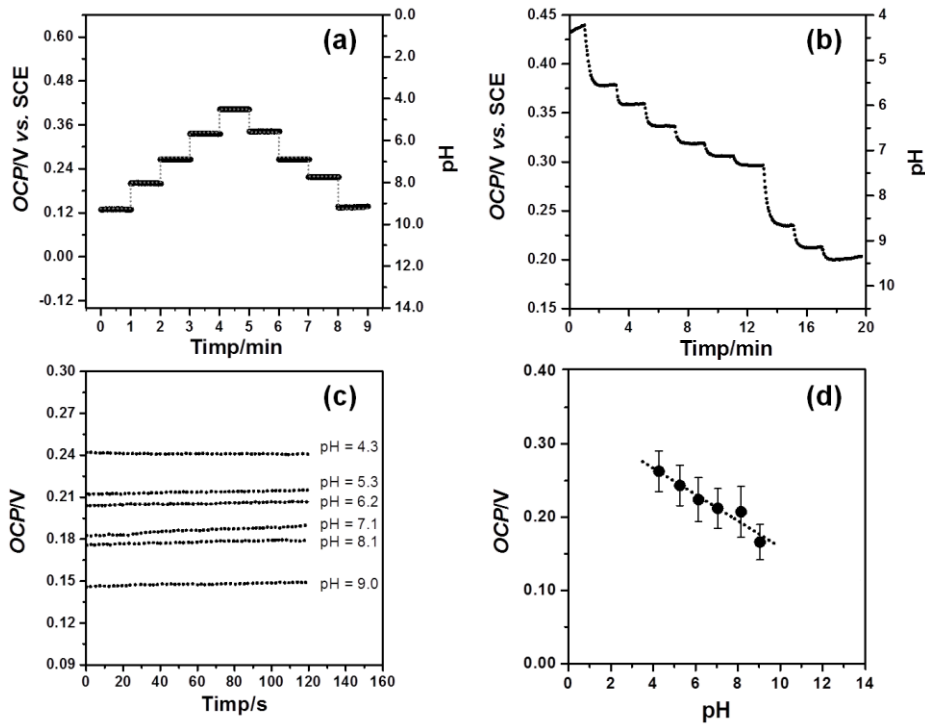
**Figura 4.17.** Reprezentarea schematică a procedurii de fabricare a senzorului de pH.

În final, pentru obținerea unui dispozitiv complet funcțional, platforma electronică a senzorului a fost acoperită cu un film subțire de hidrogel (poli(acrilamidă) - PAAm) (**Figura 4.18**) având ca rol captarea transpirației, transportul analitului la componenta senzorială și protejarea componentei electronice de mediul extern prin asigurarea unui mediu controlat.



**Figura 4.18.** Imaginile fotografice ale electrozilor fabricați pe substraturi flexibile: (a) - fibrele de PMMA acoperite cu Au, (a') - fibrele aurite acoperite cu Ag/AgCl, (a'') - fibrele aurite acoperite cu Pd/PdO și ale (b, b') senzorului acoperit cu un film de hidrogel de PAAm.

Răspunsul senzorului a fost evaluat măsurând OCP în timp versus SCE, cu și fără gel, la modificarea pH-ului electrolitului de tip soluție tampon și/sau transpirație artificial (**Figura 4.21**).

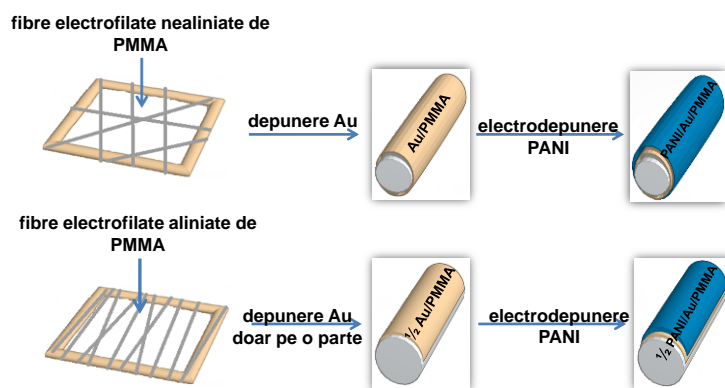


**Figura 4.21.** (a) OCP înregistrat pentru fibrele acoperite cu Pd/PdO atașate de PET, la valori diferite ale pH-ului soluției tampon; (b) OCP înregistrat pentru fibrele acoperite cu Pd/PdO atașate de PET, la valori diferite ale soluției de respirație artificială; (c) OCP înregistrat în funcție de timp pentru senzorul acoperit cu PAAM, la modificarea pH-ului respirației artificiale; (d) Variația OCP a senzorului acoperit cu PAAM, la modificarea pH-ului soluției de respirație artificială.

Când senzorul nu este acoperit cu gel, OCP înregistrat are o variație liniară cu pH-ul, cu panta de  $-59.7$  mV/unitate de pH, apropiată de predicția teoretică. La acoperirea acestuia cu un film subțire de hidrogel, variația OCP cu pH-ul este tot una liniară, cu panta de  $-18$  mV/unitatea de pH, valoare mult mai mică decât cea calculată teoretic. Un astfel de rezultat poate fi datorat pe de o parte, complexității respirației artificiale, iar pe de altă parte, mobilității ionice mici în hidrogelul solid.

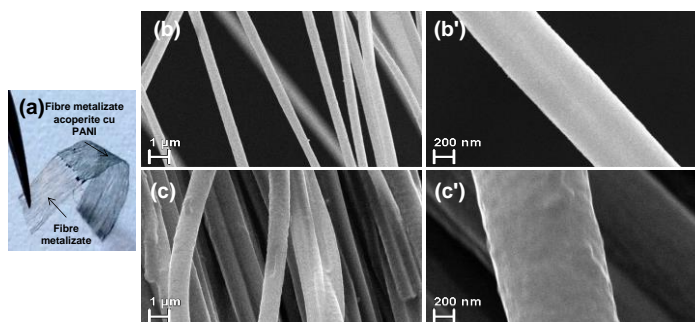
## CAPITOLUL 5. MICROACTUATORI PE BAZĂ DE FIBRE DE POLIMETACRILAT DE METIL ACOPERITE CU POLIANILINĂ

Cel ce-al cincilea capitol se referă la fabricarea de fibre electrofilate acoperite cu PANI folosite ca microactuatori. Astfel, fibrele de PMMA electrofilate nealiniat și aliniat colectate pe cadrane de Cu au fost acoperite cu un film de Au (integral sau doar pe o parte) în scopul de a le conferi proprietăți conductoare [160,161]. Ulterior fibrele metalizate au fost transferate pe cadrane de inox pentru a evita reacțiile nedorite la depunerea electrochimică a PANI. Depunerea electrochimică a PANI s-a realizat folosind o celulă clasică cu trei electrozi, unde rețele de fibre aurite au fost utilizate ca electrozi de lucru. Polimerizarea anilinei s-a realizat în pulsuri, folosind o soluție apoasă de anilină și acid sulfuric, pentru timpi de depunere predefiniți (**Figura 5.1**).



**Figura 5.1.** Reprezentarea schematică a tehnicii de obținere a fibrelor de PMMA acoperite cu PANI.

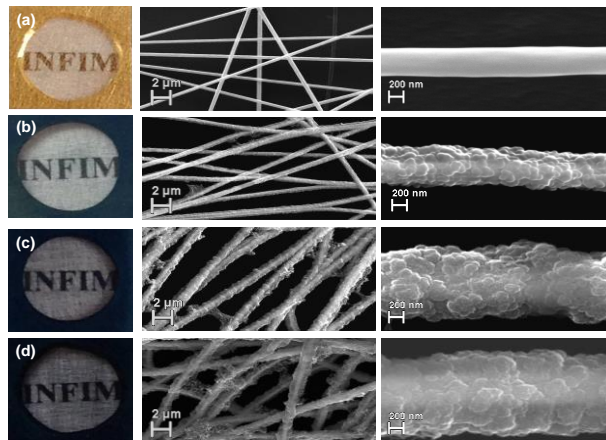
Analizând morfologic, s-a constatat că timpul de depunere influențează grosimea și morfologia filmului de PANI, astfel că pentru timpi de depunere mici (65 s) (**Figura 5.5**) filmul este neted, compact



**Figura 5.5.** (a) Imaginea fotografică a fibrelor acoperite doar pe o parte cu PANI (cu un segment metalizat); Imaginile SEM la mărituri diferite ale fibrelor aliniat acoperite doar pe o parte cu (b, b') Au și (c, c') PANI.



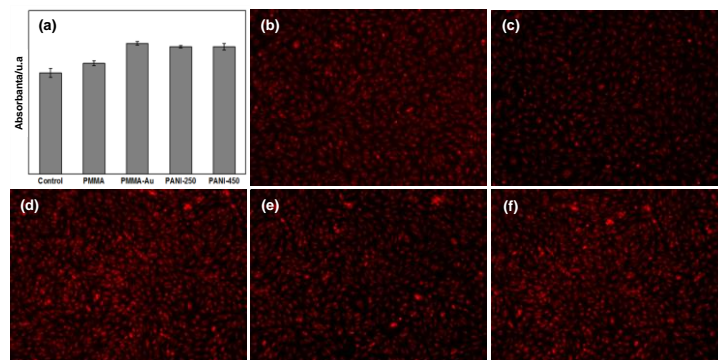
În cazul fibrelor nealiniat, imaginile SEM evidențiază și faptul că fibrele orientate aleatoriu rămân izolate pentru un timp de depunere de 150 s, însă pentru timpi de depunere mai mari, fibrele tind să se unească prin intermediul filmului de PANI (**Figura 5.4**).



**Figura 5.4.** Imaginile fotografice și imaginile SEM la mărimi diferite ale probelor acoperite cu (a) Au și ale celor acoperite cu PANI la timpi de depunere diferiți: (b) 150, (c) 350 și (c) 550 s.

Formarea PANI s-a pus în evidență folosind spectroscopia FTIR prin identificarea benzilor de absorbție specifice PANI.

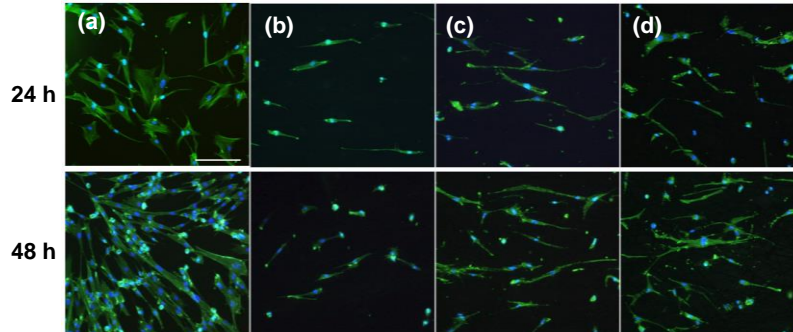
În cazul fibrelor nealiniat acoperite integral cu PANI a fost testată și citotoxicitatea acestora folosind celule stem umane și celule fibroblaste. Din analizele efectuate a reieșit că fibrele de PMMA induc celulelor o toxicitate mai pronunțată comparativ cu fibrele acoperite cu PANI. Acestea din urmă prezintă o toxicitate redusă, celulele stem au o aderență bună la fibrele acoperite cu PANI, se înmulțesc, ciclul celular nefiind afectat de prezența fibrelor (**Figura 5.7**).



**Figura 5.7.** (a) Analiza privind proliferarea (MTT) și viabilitatea (CMTPX) celulelor folosind celule stem umane AFSC pentru: (b) control, (c) PMMA, (d) PMMA-Au, (e) PANI-250 și (f) PANI-450.

În cazul celulelor fibroblaste, în prezență de PMMA, culturile celulare prezintă cel mai mic grad de atașare, devenind alungite. Natura suprafeței probei împiedică aderența lor și

infuențează reorganizarea filamentelor de actină. Celulele crescute pe PMMA-Au și PANI-250 au formă de ace și respectiv de fâșii lungi. Astfel, se poate spune că PANI-250 prezintă o aderență celulară mare, în timp ce citoscheletul F-actinei suferă mici modificări (Figura 5.10).

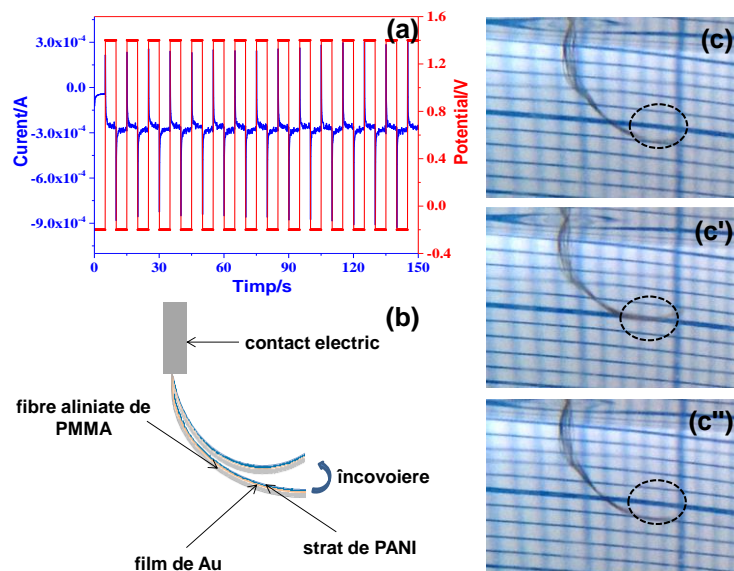


**Figura 5.10.** Imaginile de microscopie de fluorescență preluate după 24 și 48 h pentru filamentele de actină ale celulelor CCD-1070Sk depuse pe: (a) control, (b) PMMA (c) PMMA-Au și (d) PANI-250.

Marker celulari: faloidină-FITC (pentru culoarea verde) și DAPI (pentru culoarea albastră).

Imaginile au scala de 50  $\mu\text{m}$ .

În ceea ce privește performanțele microactuatoarei pe bază de fibrele de PMMA electrofilate nealiniat acoperite cu PANI, nu s-a evidențiat nici o deplasare la aplicarea de curent/potențial din cauza modificărilor de volum simetrice care au loc la inserția/expulzarea ionilor electrolitului în/din filmul de PANI.



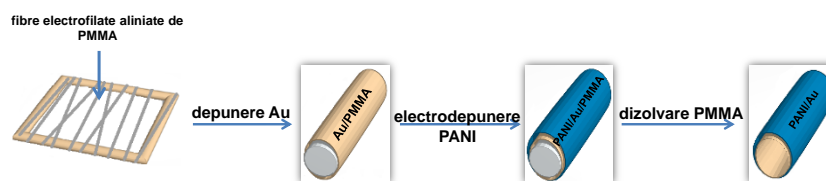
**Figura 5.15.** (a) Cronoamperograma înregistrată la aplicarea de pulsuri consecutive pentru deplasarea fibrelor aliniat acoperite cu PANI în 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (b) Reprezentarea schematică a configurației fibrelor și mecanismul de deplasare; Imagini fotografice realizate în timpul deplasării prin aplicarea de (c) +1.40 V și (c') -0.20 V și (c'') revenirea la forma inițială prin comutarea tensiunii la +1.40 V.



Contrar, fibrele de PMMA acoperite doar pe o parte cu Au și PANI au prezentat proprietăți de deplasare la aplicarea de potențial/curent la contactul cu un electrolit (**Figura 5.15**). Astfel, din testele de deplasare s-a observat că fibrele acoperite doar pe o parte cu PANI se încovoie la aplicarea de pulsuri succesive de -0.20 și +1.40 V. Timpul de răspuns este de 5 s cu deplasarea maximă de ~ 0.1 cm. Comparativ cu fibrele nealiniat acoperite integral cu PANI, în acest caz deplasarea se datorează depunerii parțiale, anizotrope a filmului de polimer electroactiv acompaniată de încovoierea fibrelor în direcția dictată de acoperire.

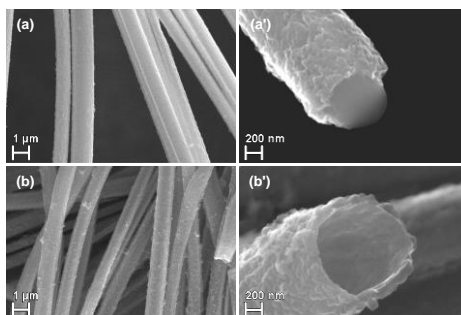
## CAPITOLUL 6. MICROACTUATORI PE BAZĂ DE TUBURI DE POLIANILINĂ

Folosirea de materiale cu suprafață specifică mare la fabricarea de actuatori aduce un plus la funcționalitatea dispozitivelor. În literatură, descrierea micro/nano-actuatorilor pe bază de tuburi de PANI este limitată din cauza dificultății sintezei de micro/nanotuburi de PANI cu forme bine definite și proprietăți mecanice bune, precum și din cauza conductivității electrice reduse a PANI care nu asigură o distribuție uniformă a tensiunii aplicate de-a lungul tuburilor preparate. În aceste condiții, în teza de doctorat s-a propus o nouă tehnică de obținere a microtuburilor pe bază de PANI plecând de la șabloane sintetice sub formă de fibre de PMMA electrofilate, acoperite cu un film subțire de Au și folosite apoi ca microelectrozi de lucru pentru depunerea electrochimică a PANI [175]. În final, fibrele de PMMA au fost îndepărtate prin dizolvare cu un solvent care nu alterează structura PANI, obținându-se microtuburi cu forme bine definite (**Figura 6.1**).



**Figura 6.1.** Reprezentarea schematică a procesului de preparare a microtuburilor pe bază de PANI.

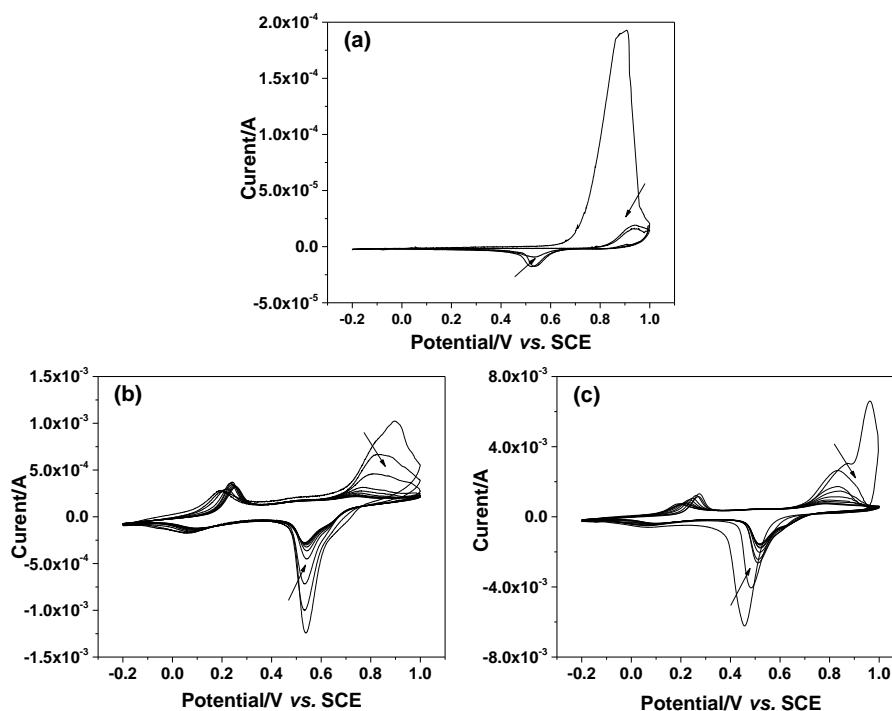
Din imaginile SEM s-a observat că filmul de Au este compact, neted și acoperă în întregime fibrele de PMMA. De asemenea, filmul de PANI acoperă uniform fibrele metalizate, având o suprafață rugoasă și o grosime de  $\sim 200$  nm. În plus, după ce fibrele acoperite cu PANI au fost tratate cu diclormetan, dimensiunile și morfologia filmului de PANI rămân neschimbate comparativ cu filmul depus pe fibrele. Diametrul interior al microtuburilor pe bază de PANI are valori în intervalul  $1.2-1.5 \mu\text{m}$  (**Figura 6.2**).



**Figura 6.2.** Imaginile SEM la mărimi diferite ale (a, a') fibrelor acoperite cu PANI și (b, b') microtuburilor pe bază de PANI obținute după îndepărtarea șablonului de PMMA.

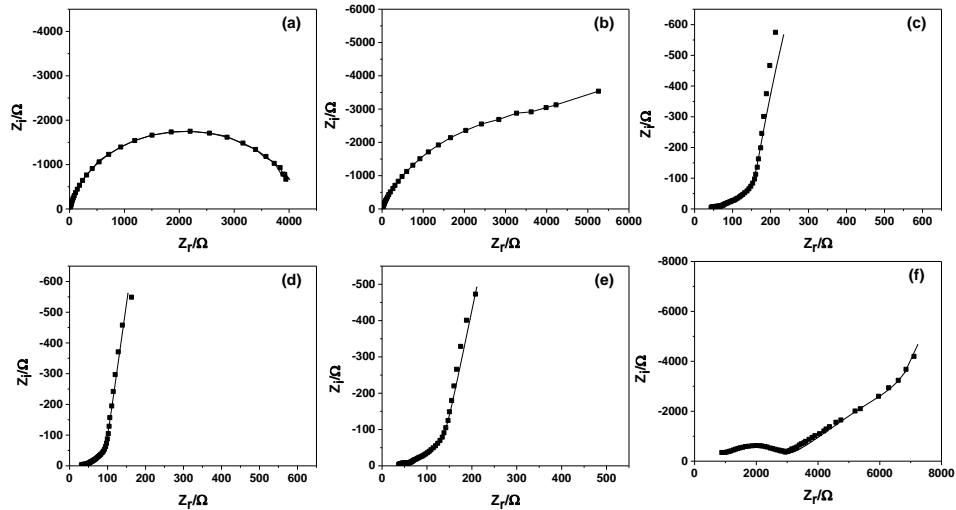
Pentru a pune în evidență formarea PANI și a arăta că structura acestuia nu se modifică după procesul de dizolvare al PMMA, s-au înregistrat spectrele FTIR pentru fibrele acoperite cu PANI, înainte și după îndepărtarea polimerului suport. S-a putut observa că spectrele sunt similare, ambele prezintă benzile de absorbție specifice PANI și demonstrează că dizolvarea PMMA nu modifică structura PANI.

De asemenea, înregistrând voltamogramele ciclice ale fibrelor acoperite cu PANI înainte și după procesul de dizolvare s-a putut evidenția perechile de maxime de curent specifice oxidării/reducerii PANI, cât și o pereche de maxime de curent specifică oxidării/reducerii Au. În plus, voltamogramele înregistrate înainte și după dizolvarea PMMA sunt asemănătoare indicând faptul că structura și funcționalitatea PANI nu sunt afectate de dizolvarea șablonului de PMMA (**Figura 6.4**).



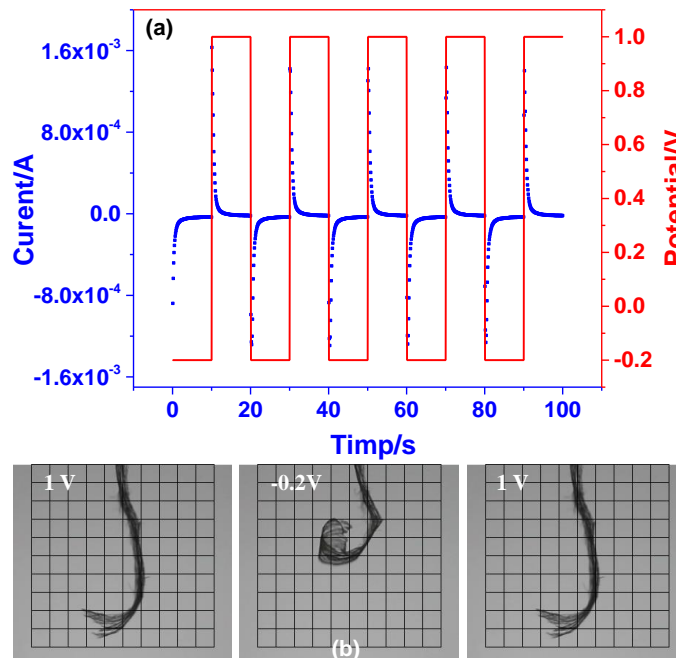
**Figura 6.4.** CV înregistrate în 1 M HCl, la o viteză de baleiaj de 50 mV/s pentru (a) fibrele aurite, (b) cele acoperite cu PANI și pentru (c) microtuburile obținute după îndepărtarea PMMA.

În principiu, difuzia ionilor în catenele polimerice cât și stările de oxidare ale polimerului sunt foarte importante pentru conductivitatea și electroactivitatea PANI. Astfel, au fost investigate procesele de difuzie prin înregistrarea diagramelor Nyquist la aplicarea de potențiale diferite, deci pentru stări de oxidare diferite ale PANI (de la -0.20 la +0.80 V, cu un increment de +0.20 V) (**Figura 6.5**).



**Figura 6.5.** Diagramele Nyquist pentru microtuburile pe bază de PANI obținute la aplicarea de potențiale diferite (vs. SCE) în 1 M HCl: (a) -0.20 V, (b) 0 V, (c) +0.20 V, (d) +0.40 V, (e) +0.60 V și (f) +0.80 V. Punctele reprezintă datele experimentale, iar liniile continue simularea acestora.

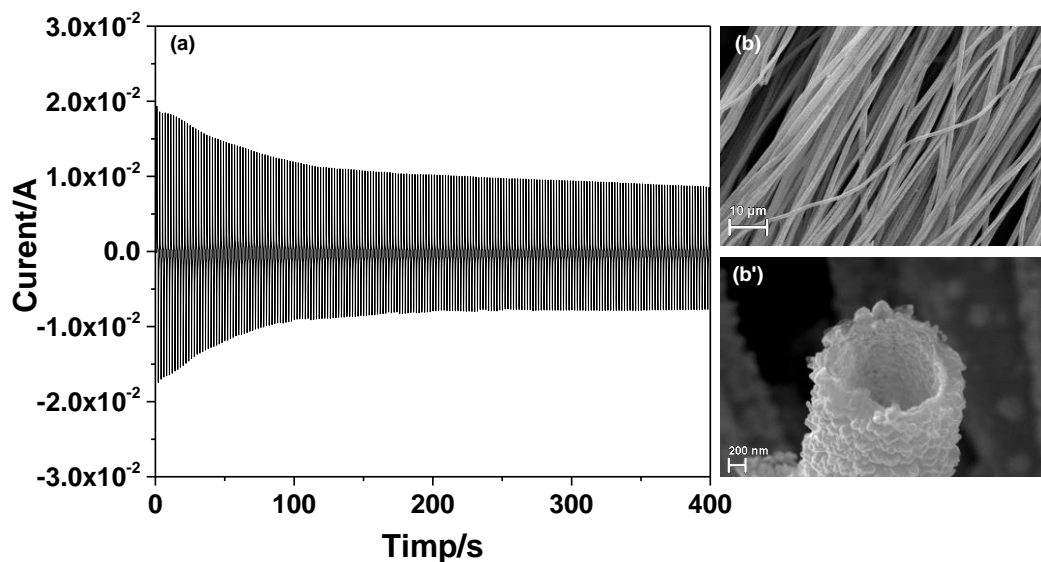
Testele de deplasare s-au efectuat în condiții ambientale utilizând ca și sursă de ioni 1 M HCl și lichid gastric simulat (SGF). Prin comutarea potențialului între -0.20 și +1.00 V, microtuburile de PANI se mișcă într-o direcție aleatorie, iar după 10 s acestea revin la poziția inițială (**Figura 6.8**).



**Figura 6.8.** (a) Cronoamperograma înregistrată în timpul deplasării microtuburilor acoperite cu PANI, folosind SGF ca electrolit când potențialul este comutată între -0.20 și +1.00 V; (b) Imaginile fotografice realizate în timpul deplasării actuatorului, redat la intervale de 10 s; Scala imaginilor fotografice este de 1 cm.

Deplasarea într-o anumită direcție este atribuită depunerii neuniforme a filmului electroactiv pe filmul de Au. Cel mai probabil, un microtub perfect simetric cu un contact ideal nu ar suferi nici o deplasare când filmul de PANI se dilată sau se contractă. Însă, chiar și o mică deviere de la simetrie conduce la introducerea unui gradient de stres structural și în consecință, îndoirea într-o anumită direcție. Astfel, microtuburile acoperite cu PANI pot fi considerate excentrice, fiecare microtub deplasându-se în direcția dată de distribuția densității de material în filmul de PANI.

În ceea ce privește stabilitatea actuatorilor pe bază de microtuburi de PANI, au fost efectuate teste la aplicarea a peste 200 cicluri, cu o ușoară scădere a curentului, urmată de o stabilizare a acestuia, ceea ce indică faptul că microactuatorul este stabil la multe cicluri de deplasare (**Figura 6.9**).

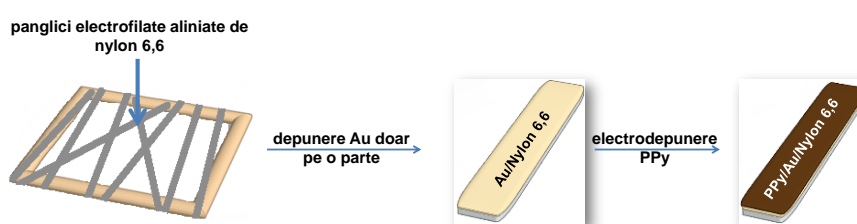


**Figura 6.9.** (a) Pulsurile înregistrate în timpul deplasării microtuburilor pe bază de PANI înregistrate în SGF prin comutarea potențialului între  $-0.20$  și  $+1.00$  V; (b, b') Imaginile SEM la mărimi diferite ale microtuburilor acoperite cu PANI după aplicarea a 200 cicluri.

Microactuatoarii pe bază de tuburi astfel fabricate prezintă numeroase avantaje comparativ cu alte tipuri de actuatori raportați în literatură, cele mai importante fiind cost scăzut, ușurința de fabricare, suprafețe specifice mari, distribuție uniformă a potențialului aplicat, etc.

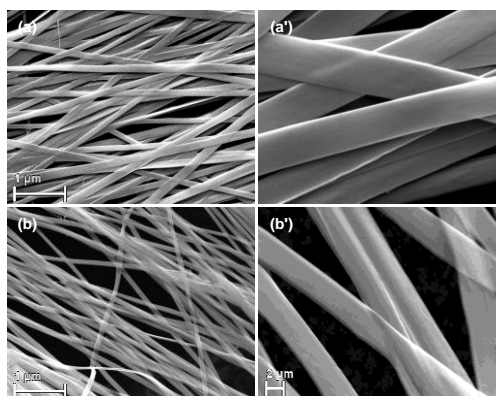
## CAPITOLUL 7. MICROACTUATORI PE BAZĂ DE PANGLICII DE NYLON 6,6 ACOPERITE CU POLIPIROL

Scopul principal al acestui capitol este identificarea, proiectarea și fabricarea unei configurații de actuatori funcționale pentru aplicații biomedicale (mușchi artificiali, micromanipulatoare sau sisteme neinvazive pentru recoltarea de celule, etc.). Astfel, micropanglicile de nylon 6,6 obținute prin electrofilare au fost acoperite cu PPy (etape descrise în **Figura 7.1**) și integrate în actuatori care să identifice modificări de curent, pH și temperatură [181].



**Figura 7.1.** Reprezentarea schematică a procedurii de obținere al micropanglicilor de nylon 6,6 acoperite cu PPy.

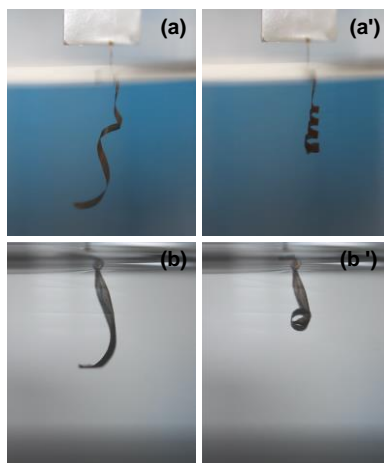
Panglicile metalizate au o lățime de 1-1.5  $\mu\text{m}$ , sunt parțial aliniat, au o suprafață netedă, grosimea stratului de Au atingând valoare de  $\sim 100$  nm. Grosimea panglicilor cu filmul de Au atinge o valoare de  $\sim 200$  nm. Microstructurile acoperite cu PPy prezintă o suprafață netedă, cu o grosime a filmului de PPy de  $\sim 80$  nm (**Figura 7.4**).



**Figura 7.4.** Imaginile SEM la diferite mărimi ale micropanglicilor electrofilate de nylon 6,6 (a, a') aurite și (b, b') acoperite cu PPy.

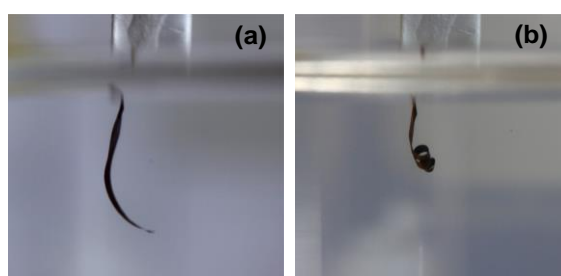
Pentru a observa comportamentul microactorului la aplicarea de curent/potențial, modificarea pH-ului și temperaturii electrolitului s-au înregistrat cronopotențiogramele pentru oxidarea/reducerea filmului de PPy.

De asemenea, s-a observat că microactuatoarele se contractă/dilată la aplicarea de curent/potențial, aceasta se datorează în primul rând modificărilor conformaționale ale lanțurilor polimerice produse de inserția/expulzarea ionilor și moleculelor de apă ale electrolitului. De asemenea, anizotropia filmului de PPy conduce la modificări de volum neregulate având ca rezultat încovoirea și revenirea la forma inițială a întregului ansamblu de micropanglici. În funcție de grosimea fâșiei de panglici, putem avea o mișcare de spiralare sau rulare (**Figura 7.3**).



**Figura 7.8.** Imaginile fotografice ale micropanglicilor acoperite cu PPy în stare (a, b) oxidată și (a', b') redusă.

S-a observat că în mediul acid, microactuatoarele rămân liniare dar odată cu creșterea pH-ului, acesta se spiralează, un proces care are loc aproape instantaneu cu depășirea valorii 7 a pH-ului (**Figura 7.11**).

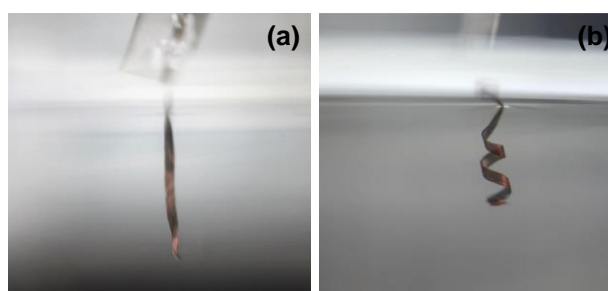


**Figura 7.11.** Imaginile fotografice ale fâșiei de micropanglici acoperite cu PPy în mediul (a) acid și (b) bazic, fără aplicare de curent sau potențial.

Acest comportament poate fi corelat cu protonarea/deprotonarea filmului electroactiv care induce modificări de volum microactuatoarele. În mediul acid, protonarea PPy are loc datorită interacției dintre atomii de azot și speciile electrolitului. Când pH-ul crește, deprotonarea se realizează prin pierderea de ioni a filmului de PPy, conductivitatea se

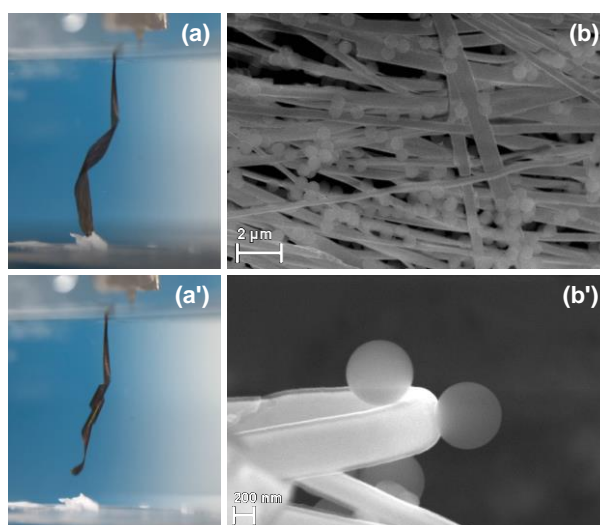
diminuează, iar în interacția cu anionii hidroxil, atomii de azot își pierd disponibilitatea de conjugare.

La încălzirea electrolitului apare o spiralare a fâșiei de panglici fără să se aplice curent/potențial când temperatura electrolitului crește (**Figura 7.14**). Acest comportament poate fi explicat de faptul că, pe măsură ce temperatura electrolitului crește are loc un proces de deprotonare similar cu cel întâlnit la creșterea pH-ului electrolitului. Procesul are loc din cauza creșterii permeabilității filmului de PPy la apă și oxigen, ceea ce are ca rezultat inactivarea a atomilor de azot, filmul de PPy își pierde ionii, în final microactuatorul se contractă.



**Figura 7.14.** Imagini fotografice ale micropanglicilor acoperite cu PPy la temperatura electrolitului de (a) 10°C și (b) 30°C, fără aplicare de curent/potențial.

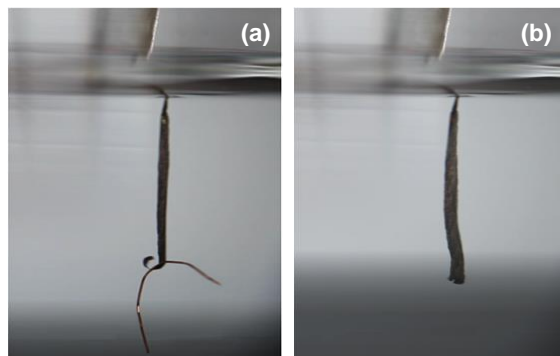
Aplicabilitatea unor astfel de structuri a fost pusă în evidență prin colectarea de microsferă de polistiren (PS) decantate pe fundul celulei electrochimice când potențialul este comutat de la +0.6 la -0.6 V. În acest scop, vârfurile micropanglicilor acoperite cu PPy au fost acoperite cu un film subțire de adeziv natural (**Figura 7.17**).



**Figura 7.17.** (a, a') Imaginile fotografice ale microactuatoarei în timpul colectării de microsferă de PS de pe fundul celulei electrochimice; (b, b') Imaginile SEM la mărimi diferite ale probei după procesele de deplasare și colectare.



De asemenea, s-a testat și abilitatea microactuatorului de a susține un obiect (cum ar fi o bucată de fir de Cu) cu o greutate de peste 20 de ori mai mare decât cea a panglicilor, când potențialul este menținut la  $-0.6\text{ V}$ . La comutarea potențialului la  $+0.60\text{ V}$ , actuatorul se relaxează și eliberează piesa de metal (**Figura 7.18**).

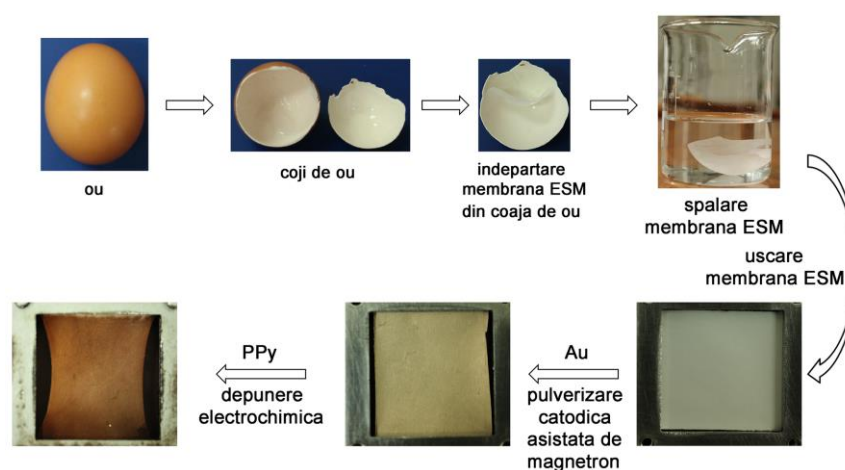


**Figura 7.18.** Imaginile fotografice ale unei fâșii de micropanglici acoperite cu PPy când (a) ține și (b) eliberează o bucată de fir de Cu, potențialul fiind menținut la  $-0.60\text{ V}$  și comutat apoi la  $+0.60\text{ V}$ .

Aplicabilitatea acestui microactuator ar putea fi extinsă și în cazul manipulării de celule/țesuturi, cele prezentate fiind doar două exemple de utilizări.

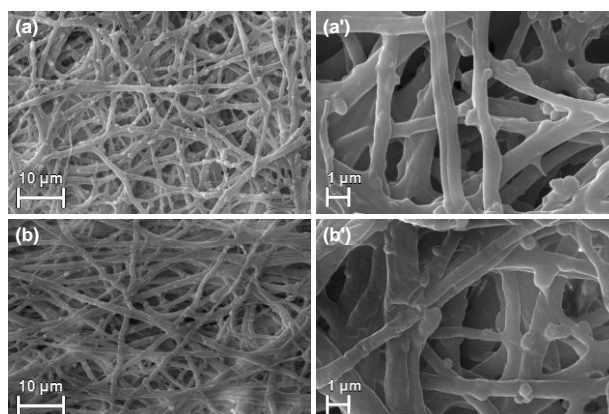
## CAPITOLUL 8. MICROACTUATORI PE BAZĂ DE MEMBRANE FIBROASE PROTEICE ACOPERITE CU POLIPIROL

Cele mai importante avantaje pe care le prezintă utilizarea ca șablon a ESM comparativ cu fibrele electrofilate este biocompatibilitatea garantată, costul scăzut, disponibilitatea imediată, și nu în ultimul rând posibilitatea folosirii membranei ca platformă pentru senzori, permițând în acest fel dezvoltarea de actuatori mai complecși care să aibe integrată și o componentă senzorială. Tehnica de preparare a membranelor fibroase proteice acoperite cu PPy presupune mai multe etape, o reprezentare schematică a acestora fiind prezentată în **Figura 8.1** [189].



**Figura 8.1.** Reprezentarea schematică a etapelor de fabricare ale ESM acoperite cu PPy.

Membranele acoperite cu Au și PPy au fost analizate din punct de vedere morfologic (**Figura 8.2**). Din imaginile SEM ale ESM metalizată se observă structura poroasă a acesteia, formată din fibre interpenetrante cu diametre diferite acoperite uniform cu filmul de Au.

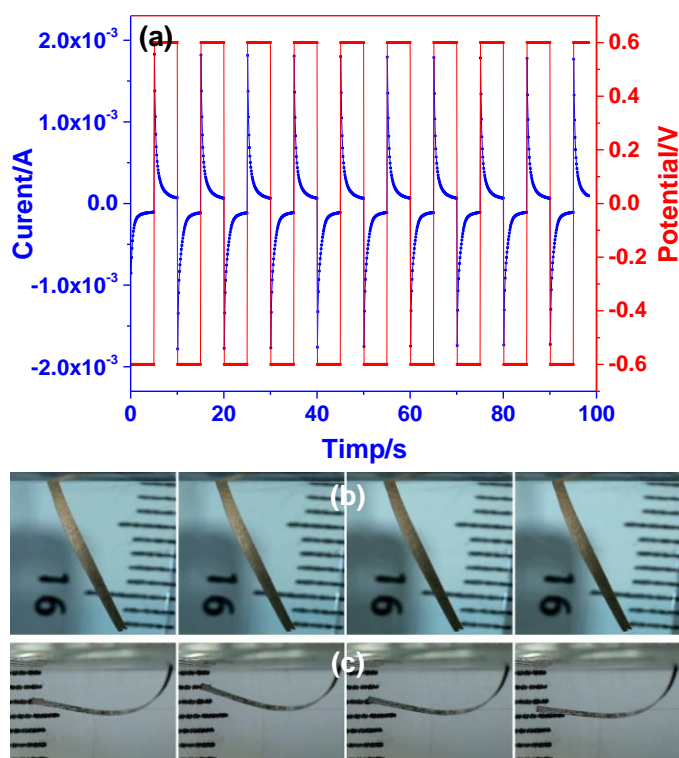


**Figura 8.2.** Imagini SEM preluate la diferite mărimi ale (a, a') membranei aurite și (b, b') ESM acoperită cu PPy.

De asemenea, depunerea de PPy este uniformă și are loc numai pe fibrele membranei, filmul de polimer electroactiv fiind continuu și neted.

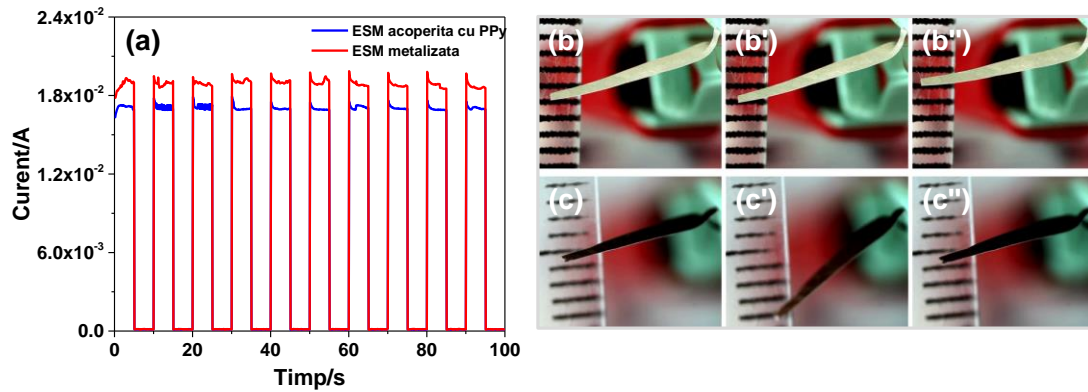
Formarea PPy s-a pus în evidență prin înregistrarea spectrelor FTIR, unde s-au identificat benzile de absorbție specifice PPy.

Proprietățile de deplasare ale ESM acoperite cu PPy au fost testate electrochimic în 1 M NaCl, în aer și în atmosferă cu umiditate controlată. În primul caz, s-a observat că, odată cu comutarea potențialului de la  $-0.60$  la  $+0.60$  V se produce o deplasare a microactuatorului datorită proceselor de dedopare/dopare a lanțurilor polimerice de PPy cu ioni electrolitului, corelate cu contracția/dilatarea întregii structuri (**Figura 8.6**).



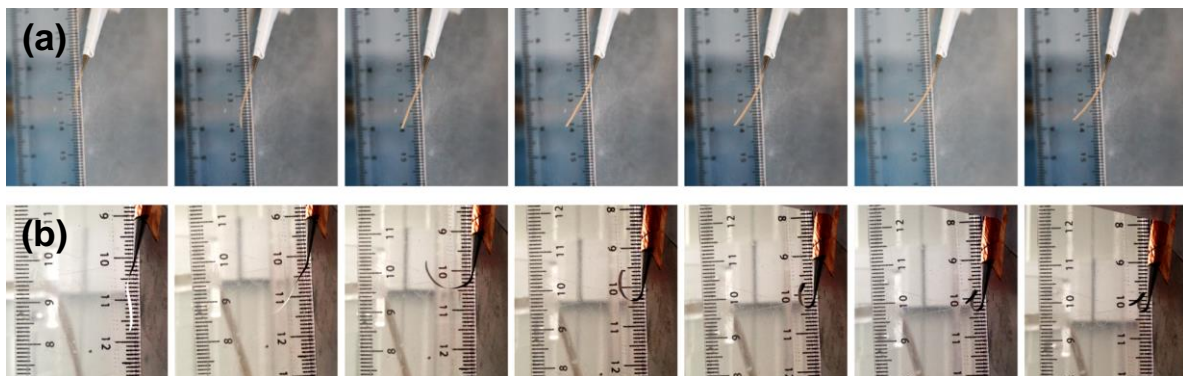
**Figura 8.6.** (a) Cronoamperograma în pulsuri înregistrată în 1 M NaCl în timpul deplasării ESM acoperite cu PPy, prin aplicarea de  $-0.60$  și  $+0.60$  V; (b) Imaginile fotografice ale membranei aurite și (c) ale ESM acoperite cu PPy preluate în timpul aplicării de potențial.

Performanțele microactuatorului în aer (condiții ambientale) s-au analizat prin aplicarea a 2, 3, 4 și 5 V pentru încălzirea membranei. Prin aplicarea unei tensiuni, microactuatorul se încălzește datorită efectului Joule. Este cunoscut faptul că, PPy este un polimer sensibil la umiditate. La încălzire, PPy elimină apa absorbită și se contractă. Prin îndepărtarea sursei de încălzire, PPy absoarbe molecule de apă din atmosferă, se hidratează și în acest fel structura se gonflează (**Figura 8.10**).



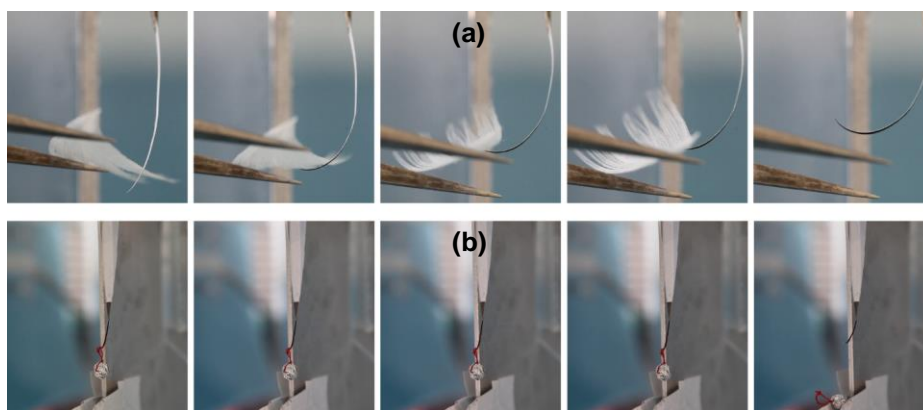
**Figura 8.10.** (a) Cronoamperograma înregistrată la aplicarea de 5 și respectiv 0.1 V pentru membrana cu și fără PPy; Imaginile fotografice realizate în timpul deplasării (b, b', b'') ESM aurită și (c, c', c'') ESM acoperită cu PPy.

În cazul deplasării modificând umiditatea mediul, măsurătorile s-au realizat într-o incintă cu umiditate controlată, într-un interval de umiditate de 84 - 20 %. Astfel, s-a observat că, odată cu scăderea umidității, microactuatoarea se deplasează datorită contracției filmului de PPy. Procesul este reversibil, rapid, dat de revenirea la poziția inițială odată cu creșterea umidității. Deplasarea înregistrată pentru ESM acoperită cu PPy este de  $\sim 2.1$  cm (la umiditate de 50 %), iar scăderea și mai puternică a umidității produce o încovoieră a membranei (**Figura 8.13**).



**Figura 8.13.** Imaginile fotografice ale fâșiei de ESM (a) metalizată și (b) acoperită cu PPy realizate în timpul deplasării, prin scăderea umidității de la 84 până la 20 %.

Și în acest caz s-au pus în evidență câteva aplicații ale microactuatoarea când se scade (deplasarea unui fulg) sau crește (eliberarea unui "globuleț") umiditatea (**Figura 8.15**).



**Figura 8.15.** Imaginile fotografice ale microactuatoarei pe bază de ESM acoperită cu PPy când deplasează un fulg și eliberează un “globuleț”.

Comportamentul PPy în condiții de umiditate controlată este relativ simplu, această proprietate permițând dezvoltarea de actuatori care să funcționeze în aer fără a mai fi necesară existența unei surse de ioni care poate limita aplicabilitatea actuatorului în anumite domenii.

## **CAPITOLUL 9. CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE**

Această teză a avut ca scop realizarea de sisteme funcționale care să mimeze proprietățile și funcțiile modelelor din natură. Sistemele biomimetice pe bază de ZnO, Pd/PdO, PANI și PPy propuse în cadrul tezei au fost integrate cu succes în actuatori și senzori. De asemenea, s-a realizat o caracterizare complexă a materialelor preparate din punct de vedere morfologic, structural și electrochimic, funcționalitatea materialelor obținute fiind evidențiată prin analize specifice aplicațiilor vizate.

În principal, prepararea materialelor a urmărit două direcții și anume folosirea de șabloane fibrilare sintetice (precum fibrele electrofilate de PMMA și micropanglicile de nylon 6,6) și de bio-șabloane fibroase proteice (recoltate din cojile de ou). Toate aceste structuri fibroase au fost funcționalizate într-un **mod original** cu materiale optime din punct de vedere al proprietăților și aplicațiilor vizate.

Într-o primă etapă, materiale pe bază de oxizii metalici de tipul ZnO și PdO au fost preparate printr-o **abordare originală**. ZnO a fost depus autocatalitic sau electrochimic, sub diverse morfologii pe șabloanele fibrilare naturale (ESM) sau sintetice (fibre de PMMA). Structurile funcționalizate **au fost caracterizate** din punct de vedere morfologic, structural, optic și din punct de vedere al proprietăților de udare. De asemenea, Pd metalic a fost depus electrochimic pe fibre de PMMA aurite și ulterior transformat apoi în PdO prin oxidare termică în aer. Sistemul fibrilar acoperit cu PdO atașat de un substrat flexibil a fost folosit ca platformă pentru **dezvoltarea unui senzor de pH**. Acesta a fost acoperit și cu un film subțire de hidrogel biocompatibil pe bază de poliacrilamidă care a avut rol în captarea și direcționarea analitului spre platforma electrică, conferind și un mediu stabil (protejează electrozii de factorii externi de degradare). Astfel, s-a demonstrat funcționalitatea acestuia ca senzor de pH purtabil, fabricat prin utilizarea unor materiale cu cost redus.

În continuare, PANI și PPy au fost folosiți ca polimeri electroactivi pentru **dezvoltarea de actuatori** cu aplicații biomedicale, sistemele dezvoltate implicând costuri scăzute. Pe scurt, metoda de preparare a microactuatoarelor pe bază de fibre/tuburi/panglici/membrane proteice electroactive a constat în trei etape reproductibile. În prima etapă au fost preparate rețelele de fibre/panglici prin electrofilarea de soluții polimerice precursorare în condiții optimizate. În cazul membranelor fibroase proteice (ESM), acestea s-au recoltat prin exfoliere mecanică din cojile de ou. În cea de-a doua etapă, fibrele/panglicile/ESM au fost aurite pentru a le conferi proprietăți conductoare. În cea de-a

treia etapă, suprafețele acestor structuri au fost modificate prin depunerea electrochimică de polimeri conductori precum PANI și PPy. În cazul microtuburilor, fibrele acoperite cu PANI au fost supuse și unui proces de îndepărtare a fibrelor șablon de PMMA prin dizolvarea acestuia într-un solvent care nu afectează structura PANI. Toate materialele fabricate au fost testate în configurația de actuator prin prelevarea de fâșii cu dimensiuni prestabilite de fibre/tuburi/panglici/membrane proteice. Acestea au fost testate în medii lichide folosind ca electroliți lichizi soluții apoase de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 M HCl, SGF, 1 M NaCl sau soluții de PBS cu pH diferit, în aer sau în atmosferă cu umiditate controlată.

Pe **fibrele de PMMA nealiniat acoperite integral cu PANI** au fost realizate studii de citotoxicitate prin realizarea de analize specifice, folosind celule stem umane și celule fibroblaste. Din analizele efectuate a reieșit că fibrele de PMMA induc celulelor o toxicitate mai pronunțată comparativ cu fibrele acoperite cu PANI. Acestea din urmă prezintă o toxicitate redusă, celulele au o aderență bună la fibrele acoperite cu PANI, se înmulțesc, ciclul celular nefiind afectat de prezența fibrelor.

Pentru **fibrele electrofilate nealiniat** de PMMA acoperite cu PANI nu s-a evidențiat nici o deplasare la aplicarea de curent/potențial din cauza modificărilor de volum simetrice care au loc la inserția/expulzarea ionilor electrolitului în/din filmul de PANI. Contrar, **fibrele de PMMA acoperite doar pe o parte cu Au și PANI** au prezentat proprietăți de deplasare la aplicarea de potențial/curent la contactul cu un electrolit (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

O îmbunătățire a proprietăților electromecanice ale actuatorului a fost observată în cazul **microtuburile pe bază de PANI**, când deplasarea înregistrată a fost mai mare și potențialul necesar pentru revenirea actuatorului la poziția inițială mai mică, fapt ce se datorează lipsei fibrelor de PMMA (ceea ce duce la o scădere a masei actuatorului). Astfel, microtuburile pe bază de PANI se deplasează la aplicarea de pulsuri de -0.20 și +1.00 V, cu lățimea pulsurilor de 10 s. În acest caz, deplasarea înregistrată (~ 0.7 cm) este mult mai mare comparativ cu fibrele acoperite doar pe o parte cu PANI.

**Micropanglicile de nylon 6,6 acoperite cu PPy** prezintă și ele proprietăți de deplasare interesante. Mai mult, acestea pot identifica modificări de stimuli externi (curent, pH, temperatură). De asemenea, s-a investigat și comportamentul acestui tip de microactuator la aplicarea de curent, modificarea pH-ului și a temperaturii electrolitului (PBS și respective 1 M NaCl). Pe de altă parte, funcționalitatea acestui tip de actuator s-a pus în evidență prin prisma a două aplicații și anume: capacitatea de a colecta microsferă de polistiren decantate pe fundul celulei electrochimice, folosind un adeziv natural și abilitatea de a ține/elibera un obiect cu masă mult mai mare decât a fâșiei de micropanglici utilizată.

**Membranele fibroase proteice recoltate din cojile de ou** au fost integrate în actuatori prin acoperirea acestora cu PPy. S-a observat că, ESM acoperite cu PPy pot fi folosite cu succes ca actuatori care se deplasează atât în mediu lichid, în aer cât și în atmosferă cu umiditate controlată. Este cunoscut faptul că PPy este un polimer sensibil la vapori de apă, astfel că odată expus la umiditate ridicată, filmul de PPy absoarbe apa din mediul respectiv, gonflează, iar odată cu scăderea umidității, filmul se deshidratează și se contractă, producându-se astfel o deplasare. Acest comportament s-a constatat și atunci când ESM acoperită cu PPy a fost expusă la umiditate ridicată/scăzută sau a fost încălzită prin aplicarea controlată de pulsuri de tensiune on/off (cu limita superioară de 2, 3, 4 sau 5 V și limita inferioară de 0.1 V pentru răcirea structurii), generându-se același efect de pierdere a apei prin încălzire și rehidratarea cu apa din atmosferă prin îndepărtarea sursei de încălzire. Astfel, în cazul testelor electrochimice s-a putut observa doar o mică deplasare (~ 0.1 cm), la aplicare de -0.60 V. Însă, în cazul testelor de încălzire deplasarea a crescut până la ~ 0.4 cm la aplicarea de 5 V. În cadrul testelor desfășurate în mediu cu umiditatea controlată când umiditatea a fost variată de la 84 la 20 %, deplasarea a crescut substanțial până la ~ 2.1 cm, după care s-a observat o spiralare a probei. De menționat faptul că și ESM metalizată prezintă o sensibilitate la vaporii de apă, odată cu diminuarea umidității aceasta se deplasează o distanță mică în comparație cu ESM acoperită cu PPy. În final, s-a testat și aplicabilitatea acestor microactuatori prin punerea în evidență a două utilizării folosind configurațiile de deplasare precum: la scăderea umidității, microactuatorul deplasează un fulg, însă prin creșterea umidității acesta eliberează un “globuleț” datorită proceselor de desorbție/sorbție a vaporilor de apă din mediul respectiv.

**Concluzionând**, metodele de preparare și tehnicile de caracterizare abordate în teza de doctorat au condus la dezvoltarea și testarea de materiale complexe care pot fi ulterior folosite în aplicațiile vizate.

**În viitor**, se va urmări îmbunătățirea performanțelor dispozitivelor fabricate în cadrul tezei de doctorat și dezvoltarea altor dispozitive prin abordarea de noi metode de preparare.



## Referințe bibliografice

- [1] Y. Bar-Cohen, Biomimetics—Using Nature to Inspire Human Innovation, *Bioinsp. Biomim.* 1 (2006) 1–12. doi:10.1088/1748-3182/1/1/P01.
- [2] Y. Jeong, J.M. Park, K.H. Lee, J.W. Hong, J. Choi, Biomimetics: Forecasting the Future of Science, Engineering, and Medicine, *Int. J. Nanomedicine* 10 (2015) 5701–5713. doi:10.2147/IJN.S83642.
- [4] N. Preda, M. Enculescu, I. Zgura, M. Socol, C. Florica, A. Evangelidis, E. Matei, I. Enculescu, Zinc Oxide and Polysaccharides: Promising Candidates for Functional Nanomaterials in Size Effects in Nanostructures. Basic and Applications, Editors V. Kuncser, L. Miu, Springer Series in Materials Science, Vol. 205, 2014, pp.109-133. doi:10.1007/978-3-662-44479-5 ISSN.
- [5] Z.L. Wang, Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 829–858. doi:10.1088/0953-8984/16/25/R01.
- [13] C.-C. Chen, W.-P. Shih, P.-Z. Chang, H.-M. Lai, S.-Y. Chang, P.-C. Huang, H.-A. Jeng Onion Artificial Muscles, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 183702-1. doi:10.1063/1.4917498.
- [14] M. Balaz, Eggshell Membrane Biomaterial as a Platform for Applications in Materials Science, *Acta Biomater.* 10 (2014) 3827–3843. doi:10.1016/j.actbio.2014.03.020.
- [21] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review, *Materials* 7 (2014) 2833–2881. doi:10.3390/ma7042833.
- [39] Y. Zhu, C. Gao, S. Bai, S. Chen, R. Long, L. Song, Z. Li, Y. Xiong, Hydriding Pd Cocatalysts: An Approach to Giant Enhancement on Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction into CH<sub>4</sub>, *Nano Res.* 10 (2017) 3396–3406. doi:10.1007/s12274-017-1552-0.
- [40] H. Lee, M. Kim, D. Sohn, S.H. Kim, S.-G. Oh, S.S. Im, I.S. Kim, Electrospun Tungsten Trioxide Nanofiber Decorated with Palladium Oxide Nanoparticles Exhibiting Enhanced Photocatalytic Activity, *RSC Adv.* 7 (2017) 6108–6113. doi:10.1039/C6RA24935C.
- [41] C.C. Liu, D.B. Bocchicchio, P.A. Overmyer, M.R. Neyman, A Palladium-Palladium Oxide Miniature pH Electrode, *Science* 207 (1980) 188–189. doi: 10.1126/science.7350653.
- [57] S. Stafstrom, J.L. Bredas, Polaron Lattice in Highly Conductive Polyaniline: Theoretical and Optical Studies, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1464-1467. doi:10.1103/PhysRevLett.59.1464.
- [71] A.A. Entezami, B. Massoumi, Artificial Muscles, Biosensors and Drug Delivery Systems Based on Conducting Polymers: A Review, *Iran. Polym. J.* 15 (2006) 13–30.
- [72] E. Smela, Conjugated Polymer Actuators for Biomedical Applications, *Adv. Mater.* 6 (2003) 481–494. doi: 10.1002/adma.200390113.
- [83] <https://www.thomasnet.com/articles/pumps-valves-accessories/types-of-actuators/>
- [89] R.H. Baughman, Conducting Polymer Artificial Muscles, *Synth. Met.* 78 (1996) 339–353.

- [146] X.M. He, C. Li, F. Chen, G.Q Shi, Polypyrrole Microtubule Actuators for Seizing and Transferring Microparticles, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2911–2917. doi:10.1002/adfm.200600869.
- [98] K. Yamato, K. Kaneto, Tubular Linear Actuators Using Conducting Polymer, Polypyrrole, *Anal. Chim. Acta* 568 (2006) 133–137. doi:10.1016/j.aca.2005.12.030.
- [18] Y. Gao, X. Li, J. Gong, B. Fan, Z. Su, L. Qu, Polyaniline Nanotubes Prepared Using Fiber Mats Membrane as the Template and their Gas-response Behavior, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8215–8222. doi: 10.1021/jp711601f.
- [147] Q.W. Tang, J.H. Wu, Z.Y. Tang, Y. Li, J.M. Lin, M.L. Huang, Flexible and Macroporous Network-Structured Catalysts Composed of Conducting Polymers and Pt/Ag with High Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 13354–13364. doi:10.1039/c1jm11857a.
- [148] J.J. Alcaraz-Espinoza, C.P. De Melo, H.P. De Oliveira, Fabrication of Highly Flexible Hierarchical Polypyrrole/Carbon Nanotube on Eggshell Membranes for Supercapacitors, *ACS Omega* 2 (2017) 2866-2877. doi:10.1021/acsomega.7b00329.
- [149] N. Preda, A. Costas, **M. Beregoi**, I. Enculescu, Three-dimensional Porous Eggshell Membrane/ZnO Networks by Electroless Deposition, articol în pregătire.
- [153] E. Matei, C. Busuioc, A. Evangelidis, I. Zgura, M. Enculescu, **M. Beregoi**, I. Enculescu, Morphological Functionalization of Electrospun Webs Through Electrodeposition of Zinc Oxide Nanostructures, articol în pregătire.
- [155] V.C. Diculescu, **M. Beregoi**, A. Evangelidis, R.F. Negrea, N.G. Apostol, I. Enculescu, Palladium/Palladium Oxide coated Electrospun Fibers on Flexible Support for Fabrication of Wearable pH-sensors”, *Advanced Electronic Materials*, Manuscript ID: aelm.201700484.
- [160] **M. Beregoi**, C. Busuioc, A. Evangelidis, E. Matei, F. Iordache, M. Radu, A. Dinischiotu, I. Enculescu, Electrochromic Properties of Polyaniline-coated Fiber Webs for Tissue Engineering Applications, *Int. J. Pharm.* 510 (2016) 465-473. doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.11.055.
- [161] **M. Beregoi**, A. Evangelidis, P. Ganea, H. Iovu, E. Matei, I. Enculescu, One Side Polyaniline coated Fibers based Actuator, *U.P.B. Sci. Bull., Series B: Chemistry and Materials Science* 79 (2017) 119-130.
- [175] **M. Beregoi**, A. Evangelidis, E. Matei, I. Enculescu, Polyaniline based Microtubes as Building-blocks for Artificial Muscle Applications, *Sens. Actuators, B* 253 (2017) 576-583. doi:10.1016/j.snb.2017.06.128.
- [181] **M. Beregoi**, A. Evangelidis, V.C. Diculescu, H. Iovu, I. Enculescu, Polypyrrole Actuator based on Electrospun Microribbons, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 38068-38075. doi:10.1021/acsmi.7b13196.
- [189] **M. Beregoi**, N. Preda, A. Evangelidis, I. Enculescu, Versatile Actuators based on Porous Polypyrrole-coated Eggshell Membranes, articol în pregătire.

## **Diseminare rezultate**

### **Articole publicate în reviste cotate ISI Thomson Reuters**

**1. M. Beregoi**, A. Evanghelidis, V.C. Diculescu, H. Iovu, I. Enculescu, "Polypyrrole Actuator Based on Electrospun Microribbons", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 9, 2017, pp. 38068-38075, **FI=7.504**.

**2. M. Beregoi**, A. Evanghelidis, E. Matei, I. Enculescu, "Polyaniline based microtubes as building-blocks for artificial muscles applications", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 253, 2017, pp. 576-583, **FI=5.401**.

**3. M. Beregoi**, C. Busuioc, A. Evanghelidis, E. Matei, F. Iordache, M. Radu, A. Dinischiotu, I. Enculescu, "Electrochromic properties of polyaniline - coated fiber webs for tissue engineering applications", International Journal of Pharmaceutics, Vol. 510, 2016, pp. 465 – 473, **FI=3.649**.

**4. A.S. Catrangiu**, **M. Beregoi**, A. Cojocaru, L. Anicai, A. Cotarta, T. Visan, "Electrochemical deposition of zinc telluride thin films from ethaline ionic liquid", Chalcogenide Letters, Vol. 13, 2016, pp. 187-199, **FI=0.732**.

**5. M. Enculescu**, A. Evanghelidis, C. Busuioc, C. Florica, A. Costas, **M. Oancea**, N. Preda, E. Matei, I. Enculescu, "Dependence on the dye's type and concentration of the emissive properties of electrospun dye-doped beaded nanofibers", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 9, 2014, pp. 809-816, **FI=0.945**.

### **Articole publicate în Buletinul UPB**

**1. M. Beregoi**, A. Evanghelidis, P. Ganea, E. Matei, H. Iovu, I. Enculescu, "One side polyaniline coated fibers based actuator", Scientific Bulletin UPB, Series B: Chemistry and Materials Science, Vol. 79, pp. 119-130.

### **Articole trimise spre publicare**

**1. V.C. Diculescu**, **M. Beregoi**, A. Evanghelidis, R.F. Negrea, N.G. Apostol, I. Enculescu, "Palladium/palladium oxide coated electrospun fibers on flexible support for

fabrication of wearable pH-sensors”, *Advanced Electronic Materials*, Manuscript ID:  
aelm.201700484.

### **Articole în pregătire**

- 1. M. Beregoi**, N. Preda, A. Evangelidis, I. Enculescu, ”Versatile actuators based on porous polypyrrole-coated eggshell membranes”.
- 2. N. Preda**, A. Costas, **M. Beregoi**, I. Enculescu, ”Three-dimensional porous eggshell membrane/ZnO networks by electroless deposition”.
- 3. E. Matei**, C. Busuioc, A. Evangelidis, I. Zgura, M. Enculescu, **M. Beregoi**, I. Enculescu, ”Morphological Functionalization of Electrospun Webs Through Electrodeposition of Zinc Oxide Nanostructures”.

### **Lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale**

- 1. M. Beregoi**, A. Evangelidis, V. Diculescu, E. Matei, I. Enculescu, ”Conducting polymers coated electrospun structures based microactuators”, 12 Nanoscience and Nanotechnology Conference – NanoTR 2017, Antalya, Turcia, 22-25 Octombrie 2017 (poster);
- 2. M. Beregoi**, A. Evangelidis, E. Matei, I. Enculescu, ”Actuators based on polyaniline coated electrospun fibers nets”, 7<sup>th</sup> International Conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles – EuroEAP 2017, Cartagena, Spania, 06-07 Iunie 2017 (poster+pitch);
- 3. C. Florica**, **M. Beregoi**, A. Costas, E. Matei, M.E. Toimil Molares, I. Enculescu, ”Single ZnO nanowire based transistors passivated with gelatin”; International Conference ‘Science in Technology’ - SCinTE 2015, Atena, Grecia, 05 -08 Noiembrie 2015 (prezentare orală);
- 4. M. Beregoi**, H. Iovu, C. Busuioc, A. Evangelidis, E. Matei, M. Enculescu, I. Enculescu, ”Synthesis of Smart Materials Based on Polyaniline Coated Fibers”; 17th International Conference on Materials Science and Engineering” – ICMSE 2015, Londra, Marea Britanie, 23-24 Octombrie 2015 (e-poster);
- 5. M. Beregoi**, C. Busuioc, A. Evangelidis, E. Matei, M. Enculescu, I. Enculescu, ”Polyaniline - coated electrospun fibers for electrochromic applications”; 6th International

Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications, Barcelona, Spania, 15-17 Iulie 2015 (prezentare orală);

**6. M. Beregoi**, C. Busuioc, A. Evanghelidis, E. Matei, M. Enculescu, I. Enculescu; “Electrical activity and electrochromic properties of polyaniline - coated fiber networks for tissue engineering applications”, The 8th International Conference on Advanced Materials: ROCAM”, București, România, 07 -10 Iulie 2015 (poster);

**7. M. Beregoi**, C. Busuioc, A. Evanghelidis, E. Matei, M. Enculescu, I. Enculescu; “Polyaniline-coated active fiber networks”, Workshop Young Scientists Joining Forces for Excellence in Biomaterials Research, Universitatea Politehnica București, București, România, 28-29 Mai 2015 (poster).