



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI  
Școala Doctorală Chimie Aplicată și Știința Materialelor  
Departamentul Inginerie Chimică și Biochimică



UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1  
École Doctorale Interdisciplinaire Sciences - Santé  
Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères

## REZUMAT ROMANA

### MATHEMATICAL MODELLING OF THE CHITOSAN FIBER FORMATION BY WET-SPINNING

### MODELAREA MATEMATICĂ A FORMĂRII FIBRELOR DE CHITOSAN PRIN FILARE UMEDĂ

### MODELISATION DU PROCEDE D'ELABORATION DE FIBRES DE CHITOSANE

Doctorand: Ing. Alin Alexandru ENACHE

Conducători științifici: Prof. Grigore Bozga

Prof. Jean-Pierre Puaux

#### COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dănuț- Ionel VĂIREANU	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof. Jean-Pierre PUAUX	Université Claude-Bernard Lyon 1
Conducător de doctorat	Prof. Grigore BOZGA	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Laurent DAVID	Université Claude-Bernard Lyon 1
Referent	Prof. Jacques FAGES	École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux (IMT Mines Albi)
Referent	Prof. Teodor TODINĂ	Universitatea Politehnica din Timișoara
Referent	Conf. Gheorghe BUMBAC	Universitatea Politehnica din București

## CUPRINS

<b>INTRODUCERE</b> .....	4
<b>CAPITOLUL 1: STUDIUL DE LITERATURA</b> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
1.1 Chitosan .....	6
1.1.1 Definitie, surse si structura .....	6
1.1.2 Metode de prepare ale chitosanului .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
1.1.3 Caracterizarea parametrilor structurali ai chitosanului .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
1.1.4 Comportamentul chitosanului in solutie .....	7
1.1.5 Proprietatile biologice ale chitosanului .....	7
1.1.6 Aplicatiile chitosanului .....	7
1.2 Hidrogeluri de chitosan .....	7
1.2.1 Definitia hidrogelului .....	7
1.2.2 Clasificarea hidrogelului .....	8
1.2.3 Hidrogeluri chimice si fizice de chitosan .....	8
1.2.4 Obtinerea hidrogelurilor fizice de chitosan .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
1.2.5 Coagularea din solutii apoase .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
1.3 Fibre de chitosan .....	8
1.3.1 Prezentare generala despre fibre .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
1.3.2 Producerea fibrelor de chitosan .....	8
1.4 Difuziunea in solutii polimerice si hidrogeluri .....	9
1.4.1 Introducere .....	9
1.4.2 Modele si teorii ale difuziunii .....	9
<b>CAPITOLUL 2: METODE EXPERIMENTALE FOLOSITE IN PREPARAREA SI CARACTERIZAREA HIDROGELURILOR DE CHITOSAN</b> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.1 Purificarea chitosanului .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2 Caracterizarea chitosanului .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2.1 Determinarea gradului de acetilare .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2.2 Masa molară medie ( $M_w$ ) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2.3 Continutul de apa .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.3 Prepararea solutiei de chitosan .....	10
2.4 Determinarea viscozitatii solutiilor de chitosan .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.5 Prepararea hidrogelurilor fizice de chitosan .....	11
2.5.1 Coagularea chitosanului .....	11
2.5.2 Hidrogeluri de chitosan sub forma de disc .....	11
2.5.3 Hidrogeluri de chitosan sub forma cilindrica .....	12
2.6 Caracterizarea proprietatilor mecanice ale hidrogelurilor de chitosan .....	12
2.7 Studiul microstructurilor din hidrogeluri prin Microscopie confocala de scanare cu laser (CLSM) .....	13
2.7.1 Efectul concentratiei de chitosan in aparitia microstructurilor hidrogelurilor .....	13
2.7.2 Efectul concentratiei de NaOH in aparitia microstructurilor hidrogelurilor .....	<b>Error!</b>
<b>Bookmark not defined.</b>	
2.8 Studiul microstructurilor din hidrogeluri prin Microscopie electronica de balaiaj (SEM) <b>Error! Bookmark not defined.</b>	

**CAPITOLUL 3: STUDIUL DIFUZIUNII NaOH IN HIDROGELURI PRIN ELIBERAREA NaOH DIN PROBE DE HIDROGEL..... Error! Bookmark not defined.**

3.1	Metoda .....	14
3.1.1	Experimente de difuziune din probe de hidrogeluri sub forma de disc .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1.2	Experimente de difuziune din probe de hidrogeluri sub forma cilindrica .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2	Modelarea matematica a procesului de eliberare a NaOH release din hidrogeluri de chitosan. Procedura folosita pentru calculul coeficientului de difuziune al NaOH din hidrogeluri de chitosan .....	14
3.2.1	Modelul Matematic al eliberarii NaOH din hidrogeluri sub forma de disc .....	14
3.2.2	Modelul Matematic al eliberarii NaOH din hidrogeluri sub forma cilindrica (difuziune radiala).. .....	18

**CAPITOLUL 4: STUDIUL CINETICII DE COAGULARE A CHITOSANULUI PRIN EXPERIMENTE IMPLICAND DIFUZIUNE LINIARA ..... Error! Bookmark not defined.**

4.1	Materiale si metode.....	20
4.2	Modelul matematic al procesului de coagulare .....	21
4.3	Rezultate si discutii .....	22
4.3.1	Rezultate experimentale.....	22
4.3.2	Simularea coagularii liniare .....	25

**CAPITOLUL 5: MODELAREA MATEMATICA A PROCESULUI DE OBTINERE A FIBRELOR DE CHITOSAN PE CALE UMEDA ..... Error! Bookmark not defined.**

5.1	Studiul difuziunii NaOH prin hidrogeluri de chitosan avand geometrie cilindrica .....	27
5.1.1	Studiul experimental .....	27
5.1.2	Modelarea procesului de coagulare a chitosanului avad geometrie cilindrica .....	30
5.2	Modelarea matematica a procesului de obtinere a fibrelor de chitosan pe cale umeda .....	33
5.2.1	Instalatia de filare pe cale umeda.....	33
5.2.2	Modelul matematic al formarii fibrelor prin coagularea chitosanului .....	34
5.2.3	Rezultate si discutii .....	34

**CONCLUZII GENERALE ..... Error! Bookmark not defined.****BIBLIOGRAFIE (SELECTIE) ..... 38**

## INTRODUCERE

Printre polimerii naturali, chitosanul este o substanta de interes practic, combinand un set unic de proprietati cum ar fi biocompatibilitatea și biodegradabilitatea, activitatea antimicrobiana, imunogenitatea scăzuta și toxicitatea redusă. Deoarece este solubil în medii acide apoase, chitosanul pot fi prelucrat într-o varietate de forme fizice, cum ar fi solutii, hidrogeluri, membrane sau hidrogeluri multimembranale, micro și nanoparticule și sub forme solide ca nanofibrele, filmele, firele etc.

În ultimele decenii au fost publicate numeroase studii privind utilizarea practică a chitosanului, a cărui predominare medicală (cum ar fi livrarea de medicamente și gene, materiale de schele pentru ingineria tisulară in vivo sau in vitro, regenerarea pielii, vindecarea ranilor sau repararea cartilajelor). Multe dintre aceste aplicații se bazează pe utilizarea chitosanului în starea fizică de gel (hidrogel). După cum se va arăta, gelurile chitosanului se prepara de obicei prin coagularea soluțiilor sale apoase. Practica a demonstrat că cinetica etapei de gelificare controlează proprietățile gelului, prezentând posibilitatea de a modula proprietățile mecanice și biologice ale hidrogelurilor de chitosan printr-o modulare adecvată a cineticii de neutralizare.

În practică, o metodă convenabilă pentru prepararea de hidrogeluri de chitosan constă în dizolvarea unui chitosan (cu un grad de acilare dat și o distribuție a masei molare) într-o soluție apoasă de acid (de exemplu acid acetic sau acid clorhidric), urmată de o etapă de coagulare, o bază lichidă sau gazoasă ca agent de coagulare (soluții de hidroxid de sodiu sau de potasiu la diferite concentrații, soluție de amoniac sau vapori de amoniac etc.). Această tehnică a fost găsită în mod special adecvată pentru prepararea hidrogelurilor sau pentru prepararea fibrelor de chitosan.

Proprietățile fizice (de exemplu, transportul), mecanice și biologice (proprietăți ale vitezei de resorbție și mecanisme de resorbție) ale hidrogelurilor fizice de chitosan sunt determinate, în mare parte, de condițiile de gelificare. Astfel, o modelare precisă a cineticii de gelificare este esențială pentru proiectarea și controlul proprietăților acestor hidrogeluri. Gelificarea este de regulă controlată de difuzia agentului de coagulare prin hidrogelul format, chiar dacă coeficienții de difuzie în medii de hidrogel, apă și soluții de polielectroliti sunt frecvent presupuși a fi identici.

Foarte utile în tratamentul ranilor sunt fibrele de chitosan, care pot fi utilizate ca atare sau țesute ca materiale textile. Practic, fibrele chitosanului se obțin prin centrifugarea soluțiilor relativ concentrate și viscoase, cel mai frecvent prin filare umedă. Această tehnică este aplicabilă atunci când viscozitatea newtoniană a soluțiilor apoase sau hidroalcoolice de chitosan este ridicată ( $\eta_0 > 900 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ), asigurând astfel capacitatea de a forma macrofilamente continue și stabile. Metoda de filare din topiturii nu este aplicabilă în cazul chitosanului datorită degradării sale termice.

Majoritatea utilizărilor prezentate mai sus presupun o etapă de preparare a hidrogelurilor de chitosan din soluție, prin neutralizare controlată. În proiectarea proceselor de coagulare, a fost demonstrat că un factor important îl reprezintă transportul coagulantului în interiorul structurii gelului. Acest transport are loc predominant prin mecanism de difuziune, care este de așteptat a fi influențat de prezența macromoleculor de chitosan în structura gelului.

În ciuda importanței sale practice, difuziunea în interiorul gelurilor de chitosan este slab investigată. Obiectivul principal al acestei lucrări a fost cercetarea, prin experimente și modelare matematică, a cineticii de coagulare a chitosanului și, în special, difuziunea coagulantului în hidrogelurile de chitosan. În toate studiile prezentate s-au considerat hidrogeluri de chitosan obținute din soluții apoase acide, utilizând hidroxid de sodiu (NaOH) drept coagulant.

Rezultatele investigatiilor experimentale si teoretice, privind coagularea chitosanului si difuziunea coagulantului in hidrogelurile de chitosan, au fost utilizate in studiul procesului de filare umeda a chitosanului. Experimentele au fost efectuate pe o instalatie pilot existenta in Laboratorul de Inginerie Polimerica din cadrul Universitatii Claude Bernard Lyon 1.

Teza este structurata in cinci capitole, o sectiune de introducere si o sectiune ce prezinta concuziile generale ale cercetarii.

In **Capitolul 1** este prezentata o revizuire a literaturii privind sursele de chitosan si purificarea acestuia, determinarea proprietatilor fizice ale chitosanului si aplicatiile sale. De asemenea, in acest capitol sunt prezentate informatii si date privind prepararea si proprietatile hidrogelurilor, precum si principalele metode de filare a chitosanului. In cele din urma, sunt prezentate principalele teorii si modele care descriu transportul de masa prin difuziune in hidrogeluri.

**Capitolul 2** prezinta tehnicile experimentale utilizate in aceasta lucrare pentru caracterizarea chitosanului (determinarea masei molare medie, continutul de apa al chitosanului, gradul de acetilare a chitosanului), metoda utilizata pentru prepararea hidrogelurilor de chitosan sub forma de disc si cilindrica, precum si tehnici de caracterizare a hidrogelurilor de chitosan (analiza reologica, microscopie confocala cu scanare laser (CLSM) si microscopie electronica de baleiaj (SEM)).

In **Capitolul 3** este descris un studiu al difuziunii hidroxidului de sodiu prin hidrogeluri de chitosan, utilizand probe de hidrogel avand geometrie de disc (difuzie liniara) si geometrie cilindrica (difuzie radiala). In acest scop au fost realizate experimente de eliberare a NaOH din hidrogeluri de chitosan impregnate cu solutii apoase de NaOH. Acest lucru a fost realizat prin imersarea probelor de hidrogel in apa distilata sub amestecare si masurarea evolutiei in timp a concentratiei NaOH in solutia externa (prin pH-metrie). Un model matematic, obtinut din ecuatiile de echilibru de NaOH din interiorul probei de hidrogel si respectiv din solutia apoasa externa, a permis calcularea evolutiilor in timp ale concentratiei NaOH in sistem. In descrierea transportului de NaOH in interiorul gelului, s-a folosit legea Fick. S-a presupus un coeficient de transfer de masa pentru a descrie rezistenta opusa transferului de coagulant de la proba de hidrogel la lichidul extern. Valorile coeficientului de difuziune in hidrogel si al coeficientului de transfer de masa au fost estimate prin metoda celor mai mici patrate combinata cu simulari de proces repetitive. Precizia rezultatelor obtinute prin aceasta metoda nu a fost pe deplin satisfacatoare, in principal datorita diferitilor factori (erori inerente ale masuratorilor pH-ului, posibile modificari ale structurii gelului in intervalul dintre prepararea si utilizarea lor in experimente, erorile de msurare a grosimii discului, modificarile concentratiei de NaOH din solutie din cauza absorbtiei dioxidului de carbon din aer etc.). Totusi, aceste rezultate au reprezentat un bun punct de plecare pentru determinarea coeficientului de difuziune in studiile de coagulare, descrise in urmatoarele capitole.

In **Capitolul 4** este prezentat studiul coagularii chitosanului si determinarea coeficientului de difuziune a coagulantului, din experimente de difuziune liniara mai bine controlate. In acest scop a fost utilizata o celula de difuzie speciala si un microscop conectat on-line la un calculator. Evolutiile in timp ale grosimii hidrogelului, masurate cu ajutorul microscopului si salvate cu o frecventa selectata, au permis calcularea mai exacta a coeficientului de difuziune a NaOH. Calculele s-au bazat pe un model matematic de proces similar celui descris in capitolul precedent. Simularile de proces au relevat rezultate interesante privind evolutia in timp si spatiu a concentratiei de NaOH, precum si dependentele lor fata de concentratia de chitosan si NaOH.

**Capitolul 5** prezinta studiul coagularii chitosanului in geometrie cilindrica (implicand in principal difuzia radiala a NaOH), cu aplicatie in fabricarea fibrelor de chitosan. In prima parte a studiului, s-au determinat coeficientii de difuziune ai hidroxidului de sodiu prin hidrogeluri de

chitosan având geometrie cilindrică. O comparație între valorile coeficientului de difuziune observate în difuziunea liniară și radială, a evidențiat faptul că valorile măsurate din difuziunea radială sunt mai mici. Această observație este în concordanță cu alte rezultate publicate și este atribuită atât geometriei procesului, cât și structurii fizice a hidrogelului. Cea de-a doua parte a acestui studiu a abordat modelarea proceselor de filare umedă și se bazează pe experimente realizate într-o instalație de dimensiuni mici existentă în Laboratorul de Ingineria Materialelor Polimerice din cadrul Universității Claude-Bernard Lyon 1. Coeficientul de difuzie măsurat în prima parte a studiului a fost utilizat în simularea procesului de filare, pe baza modelului matematic dezvoltat. Concordanța bună între valorile calculate și cele experimentale ale grosimii fibrelor a confirmat caracterul adecvat al abordării.

Teza se încheie cu o secțiune care prezintă concluziile generale a cercetării.

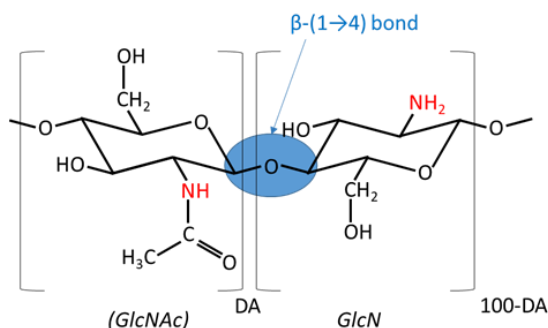
## CAPITOLUL 1: STUDIUL DE LITERATURA

### 1.1 Chitosan

#### 1.1.1 Definiție, surse și structură

Chitosanul este o polizaharidă derivată din chitină. După celuloză, chitina este considerată a doua cea mai abundentă polizaharidă din lume. Chitina poate fi găsită în exoscheletele artropodelor (de exemplu, insecte, creveti, crabi etc.) în endoscheletele cefalopodelor (de exemplu calamari, sepii etc.), în pereții celulari și în matricea extracelulară a anumitor ciuperci, drojdii și alge (Muzzarelli și Muzzarelli., 2005)

Chitina și chitosanul sunt polizaharide compuse din unități 2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranoză (GlcNAc) și 2-amino-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranoză (GlcN) legate printr-o legătură glicozidică  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) (Figura 1.2). Moleculele de chitosan pot fi considerate derivate din molecula de celuloză prin înlocuirea unei grupări hidroxil cu o grupare amino la poziția C-2 (Pillai et al., 2009).



**Figure 1.2.** Structura chimică a chitinei și chitosanului; GlcNAc reprezintă unitatea acetamido glucopiranoză și GlcN este unitatea amino glucopiranoză; DA este gradul de acetilare.

Spre deosebire de chitină, chitosanul se găsește rar în natură. Cu toate acestea, este posibil să se găsească în cantități mici în ciuperci dimorfe, cum ar fi *Mucor rouxii*, unde se formează prin acțiunea enzimei deacetilaze pe chitină (Hudson și Jenkins, 2002). Cu toate acestea, principala sursă pentru piața de chitosan este modificarea chimică a chitinei. Chitina și chitosanul au aceeași structură generică, dar sunt diferențiate prin fracția molară a resturilor acetil în copolimer. Acest parametru este numit grad de acetilare (DA) și este definit de relația (1.1).

$$DA = \frac{n_{GlcNAc}}{n_{GlcNAc} + n_{GlcN}} \times 100 \quad (1.1)$$

$n_{GlcNAc}$  - fracție molară a unității acetamido glucopiranoză;  $n_{GlcN}$  - fracția molară a unității amino glucopiranoză.

O diferență între chitină și chitosan constă în posibilitatea de solubilizare în mediu acid diluat, unde chitina este insolubilă, în timp ce chitosanul este solubil. Limita dintre chitină și chitosan poate fi trasată în jurul unui grad de acetilare de 60% (Domard și Domard, 2001a) (Figura 1.2). Alți autori consideră această graniță situată la un DA de 50%. Un polimer cu DA mai mic de 50% se numește chitosan și un polimer cu DA mai mare de 50% se numește chitină (Khor, 2001). De obicei, termenul chitosan desemnează un grup de polimeri derivați din chitină, obținut prin deacetilare, mai degrabă decât un compus bine definit (Aiba, 1991).

## 1.1.4 Comportamentul chitosanului in soluție

### 1.1.4.1 Solubilizare

Solubilizarea chitosanului este influențată de parametrii structurali (DA, Mw) și de parametrii de mediu cum ar fi pH-ul, forța ionică și constanta dielectrică (Domard and Domard, 2002). Datorită proprietăților sale bazice acide, chitosanul este considerat solubil în soluții apoase având pH între 1 și 6. Acest interval de pH se mărește pe măsură ce DA crește.

## 1.1.5 Proprietatile biologice ale chitosanului

Chitosanul prezintă proprietăți biologice interesante, cum ar fi biocompatibilitatea, biodegradabilitatea, non-toxicitatea, hemostaza, vindecarea, proprietățile antibacteriene și bacteriologice și fungistatice. Toate aceste proprietăți fac din chitosan un furnizor important pentru materialele utilizate în aplicațiile biomedicale in vivo și in vitro.

## 1.1.6 Aplicațiile chitosanului

Chitosanul și derivații săi se utilizează astăzi sau se preconizează ca pot fi folosiți în multe domenii de aplicații: agricultură (Hadwiger, 2013), ambalaj (Van Den Broek și alții, 2015), adezivi (Patel, 2015) Mohammad, 2013), produse cosmetice (Jimtaisong și Saewan, 2014), tehnologii de separare (Wan Ngah et al., 2011) și biomedicale (Dash et al., 2011; Jayakumar et al., 2010). În domeniul biomedical, chitosanul poate fi utilizat pentru ingineria tisulară (Muzzarelli, 2009; Croisier și Jerome, 2013; Patrulea et al., 2015), vectorizarea principiilor active (Bhattarai et al., 2010; Casettari și Illum, 2014; Bernkop-Schnürch și Dünnhaupt, 2012) sau pentru alte tehnologii cum ar fi bioimaginarea (Agrawal et al., 2010) sau biosenzori (Suginta et al., 2012).

Lista biomaterialelor dezvoltate din hidrogelurile fizice de chitosan pentru aplicațiile de inginerie tisulară este destul de largă.

## 1.2 Hidrogeluri de chitosan

### 1.2.1 Definiția hidrogelului

Definiția gelului este dată de Aleman et al. (2007): "Un gel este o rețea polimerică sau o rețea coloidală nefluidă, care este extinsă în întregul său volum printr-un fluid. Un hidrogel este un gel în care agentul de umflare este apa".

Aceste definiții generale ale termenului "hidrogel" permit includerea în această categorie a multor materiale cu structuri foarte diferite, proprietăți fizico-chimice și biologice. Un hidrogel poate fi definit mai precis în funcție de mai mulți parametri.

### **1.2.2 Clasificarea hidrogelurilor**

Hidrogelurile pot fi clasificate în funcție de metodele de preparare (homopolimeri, copolimeri și polimeri interpenetrați), încărcături ionice (hidrogeluri neionice, hidrogeluri cationice, hidrogeluri anionice, hidrogeluri amfolitici), sursă (hidrogeluri naturale, hidrogeluri hibride, hidrogeluri sintetice) hidrogeluri inteligente, hidrogeluri convenționale), biodegradabilitate (hidrogeluri biodegradabile, hidrogeluri nebiodegradabile), reticulate (hidrogeluri reticulate fizic, hidrogeluri reticulate chimic).

Hidrogelurile de chitosan sunt neionice, naturale și convenționale, care pot fi de două tipuri, în funcție de metoda de preparare: hidrogeluri chimice (reticulate) și hidrogeluri fizice.

### **1.2.3 Hidrogeluri chimice și fizice de chitosan**

În hidrogelurile chimice, macromoleculele sunt interconectate prin legături covalente. Agenții de reticulare cei mai studiați și utilizați pentru reticularea între lanțurile de chitosan sunt: glutaraldehida, glioxal, dietil squaratul, acidul oxalic și genipinul (Berger și colab., 2004a).

Hidrogelurile fizice sunt create prin legături slabe și parțial reversibile. Microstructura hidrogelului poate fi stabilizată prin câteva tipuri de interacțiuni reversibile localizate pe "zone de joncțiune", eventual multifuncționale, care se pot extinde pe o distanță între 0,1 și 1  $\mu\text{m}$  (Ross-Murphy, 1991).

Modul chimic pentru elaborarea hidrogelurilor ca biomaterial nu este o opțiune recomandată, deoarece implică o denaturare a structurii chitosanului iar agentul reticulant fiind adesea toxic. Din acest motiv, singura modalitate de a obține hidrogeluri care pot fi utilizați ca biomaterial este obținerea dintr-o soluție de chitosan fără agent reticulant.

## **1.3 Fibre de chitosan**

### **1.3.2 Obținerea fibrelor de chitosan**

#### ***1.3.2.1 Filarea umedă a chitosanului***

Procesul de filare umedă a chitosanului implică mai multe etape. Prima este solubilizarea chitosanului (soluția obținută se mai numește și "collodion") urmată de trecerea collodionului printr-o filieră imersată în baia de coagulare. Collodionul de filare începe să coaguleze în contact cu agentul de coagulare, în timpul trecerii sale prin baia de coagulare. Următoarea etapă este de spălare (îndepărtarea agentului de coagulare) a filamentului urmată de uscarea filamentului pentru a elimina lichidul din interior. În cele din urmă, fibra se înfășoară pe o bobină.

O schemă a procesului de filare umedă a chitosanului este prezentată în Figura 1.14.



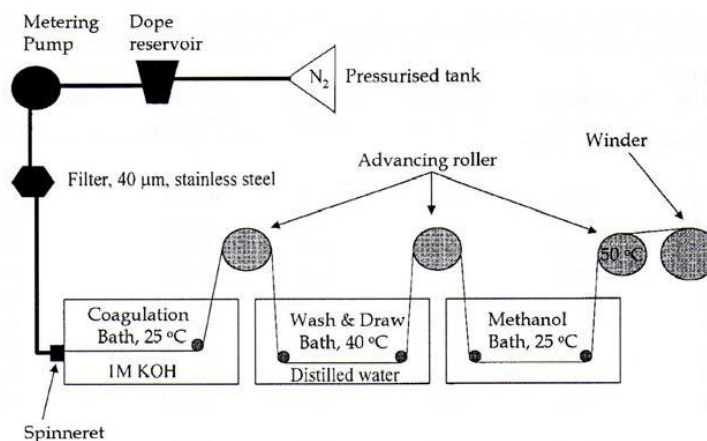


Figure 1.14. O schemă a procesului de filare umedă a chitosanului (Knaul, 1998).

## 1.4 Difuziunea in solutii polimerice si hidrogeluri

### 1.4.1 Introducere

Difuziunea este procesul de mișcare a unei substanțe dintr-o regiune (bogată în această substanță) într-o altă parte a sistemului (săracă în substanță) (Crank, 1975). Mișcarea se datorează mișcărilor moleculare aleatorii. Difuziunea depinde de temperatură, presiune, viscozitate și dimensiunea soluției. Difuzia este rapidă în fază gazoasă, mai lentă (de câteva sute de ori) în fază lichidă și mult mai lentă în fază solidă (Cussler, 1997). În polimeri și hidrogeluri, procesul de difuziune este complex și viteza sa este plasată între vitezele din lichid și solid.

În studiul proceselor de difuziune, se folosește foarte des prima lege a lui Fick, descrisă cantitativ prin ecuația (1.3).

$$j = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.3)$$

### 1.4.2 Modele si teorii ale difuziunii

Au fost propuse mai multe teorii și modele fizice pentru a descrie procesul de difuziune în soluții polimerice și geluri: modele bazate pe teoria volumului liber, modele bazate pe efecte de obstrucție, teorii hidrodinamice, obstrucții combinate cu efecte hidrodinamice etc.

#### 1.4.2.2 Modele bazate pe efectele de obstrucție

Modelele din această clasă exprimă ipoteza că lanțurile de polimeri în soluții sau geluri de polimeri sunt impenetrabile și au poziții statice în raport cu moleculele difuzate. Ca rezultat, se observă o creștere a traiectoriei căutate de moleculele difuzante, forțate să ocolească lanțurile polimerice (Amsden, 2002).

##### 1.4.2.2.1 Modelul Maxwell–Fricke

În concordanță cu acest model, coeficientul de difuziune este calculat prin ecuație (1.12):

$$\frac{D_{ef}(1-\varphi)}{D_0} = \frac{1-\varphi'}{1+\frac{\varphi'}{\chi}} \quad (1.12)$$

$D_{ef}$  – coeficientul efectiv de difuziune;  $D_0$  - coeficientul de difuziune în solvent în lipsa polimerului;  $\varphi$  – fracția volumetrică de polimer;  $\varphi'$  - fracția volumetrică de polimer plus solventul nedifuzabil legat la polimer;  $\chi$  – factor de formă al solventului (1.5 pentru tije și 2.0 pentru sfere).

Modelul Maxwell-Fricke este recomandat pentru sistemele de difuziune care implică molecule mici în soluțiile polimerice cu concentrații mici.

#### 1.4.2.2 Modelul Mackie and Meares

Autorii acestui model au folosit teoria formulată de Fricke pentru difuziunea de electroliți în membranele de rășină. Ei au emis ipoteza că mobilitatea polimerului este neglijabilă în raport cu cea a ionilor și a apei. Așa cum s-a menționat mai sus, în timpul difuziunii într-o soluție de polimer, prezența macromoleculelor polimerice, care acționează ca obstacole, induce o creștere a distanței parcurse de particulele difuzante. Conform acestui model, coeficientul efectiv de difuziune al unei particule relativ mici, poate fi calculate cu Ecuația (1.13):

$$\frac{D_{ef}}{D_0} = \left[ \frac{1-\varphi}{1+\varphi} \right]^2 \quad (1.13)$$

În această expresie, notațiile au aceleași semnificații ca în expresia (1.12).

#### 1.4.2.3 Model Wang

O primă ecuație pentru predicția coeficienților de difuziune în geluri a fost propusă de Wang (Laufer, 1961; Westrin et al., 1994), presupunând că scăderea coeficientului de difuziune într-un gel comparativ cu cea din soluția liberă este proporțională cu fracția volumetrică a polimerului în gel:

$$\frac{D_{ef}}{D_0} = 1 - \alpha\varphi \quad (1.14)$$

$D_{ef}$ ,  $D_0$  și  $\varphi$  au aceleași semnificații ca în relațiile anterioare;  $\alpha$  – parametru de formă (1.5 pentru alungite; 3 pentru elipsoizi turtiți; 1.67 pentru tije orientate aleatoriu (Laufer, 1961; Massaro and Zhu, 1999)).

## **CAPITOLUL 2: METODE EXPERIMENTALE FOLOSITE ÎN PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA HIDROGELURILOR DE CHITOSAN**

### **2.3 Prepararea soluției de chitosan**

Pentru a obține o soluție finală de chitosan având o concentrație de chitosan în jurul valorii de  $w\%$  (în greutate),  $w$  g de chitosan au fost cântărite și adăugate la 120 mL apă într-un vas prevăzut cu amestecare mecanică (teoretic, volumul apei ar trebui să fie ~ 100 ml dar pentru a compensa evaporarea apei în timpul amestecării, este necesar să se adăuge ~ 20% apă suplimentară volumetrică). În final, s-a adăugat un volum stoichiometric de acid acetic glacial (659  $\mu$ L, calculat folosind ecuațiile (2.2) și (2.3)) pentru a protona locațiile amino în conformitate cu gradul de acetilare. Soluția a fost menținută la temperatura camerei sub amestecare (50 rpm) peste noapte (aproximativ

18 ore). Apoi, soluția de chitosan obținută (collodion) s-a centrifugat timp de 10 minute la 5000 rpm, pentru a se elimina bulele de aer.

$$m_{AcOH} = \frac{m_{chitosan} (1-DA)(1-H_{water}) M_{AcOH}}{M_{av}} \quad (2.2)$$

$$V_{AcOH} = \frac{m_{AcOH}}{\rho_{AcOH}} \quad (2.3)$$

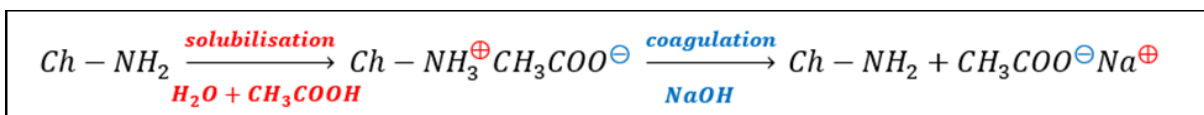
$$M_{av} = M_{GlcNAc} DA + M_{GlcN} (1-DA) \quad (2.4)$$

$m_{AcOH}$  – masa de acid acetic (g);  $m_{chitosan}$  – masa de chitosan;  $DA$  – gradul de acetilare;  $H_{water}$  – concentrația de apă din chitosan (fracție masică);  $M_{AcOH}$  – masa molară a acidului acetic (60.06 g / mol);  $M_{av}$  – masa molară medie a celor două unități din macromolecula de chitosan (2-acetamido-2-deoxy-d-glucopiranoză și 2-amino-2-deoxy-d- glucopiranoză) (g / mol);  $M_{GlcNAc}$  – masa molară a 2-acetamido-2-deoxy-d- glucopiranoză;  $M_{GlcN}$  – masa molară a 2-amino-2-deoxy-d- glucopiranoză.

## 2.5 Prepararea hidrogelurilor fizice de chitosan

### 2.5.1 Coagularea chitosanului

Cel mai utilizat agent de solubilizare este acidul acetic. Pentru a prepara o soluție de chitosan, se adaugă acid în cantitate stoichiometrică pentru a protona toate grupele amino ale moleculelor de chitosan. Cea mai folosită bază pentru coagularea chitosanului este hidroxidul de sodiu. Mecanismul chimic al solubilizării și coagulării chitosanului poate fi rezumat ca în Figura 2.8.

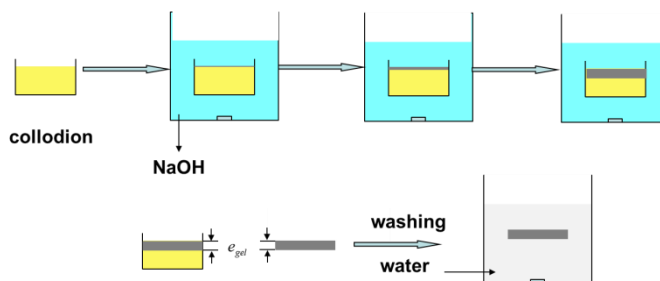


**Figure 2.8.** Mecanismul coagulării chitosanului (Ch o moleculă de chitosan).

Mecanismul general al coagulării chitosanului este complex și nu este complet dovedit. Coagularea rezultă prin difuziunea bazei, neutralizarea lanțurilor și asocierea acestora formând gelul. Aceasta implică mulți parametri cum ar fi concentrația polimerului, gradul de acetilare, greutatea moleculară medie, natura agentului de coagulare, concentrația agentului de coagulare, temperatura băii de coagulare.

### 2.5.2 Hidrogeluri de chitosan sub forma de disc

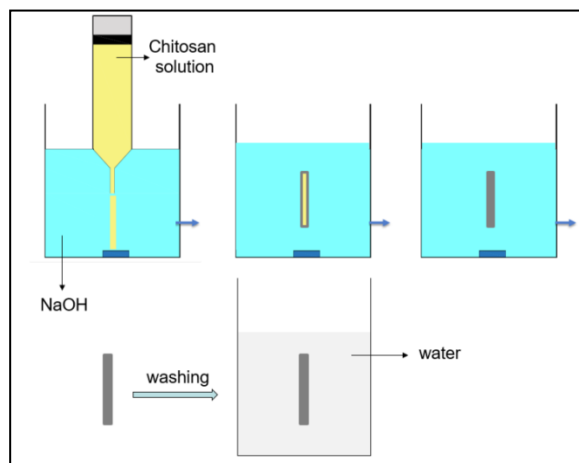
Hidrogelurile de chitosan sub formă de discuri sunt obținute prin utilizarea unor plăci Petri cu diametrul de 30 mm, care au fost umplute cu soluția de chitosan proaspătă. Plăcile Petri au fost scufundate într-o pahar Berzelius conținând soluție apoasă de hidroxid de sodiu și au fost lăsate un timp necesar astfel încât să se obțină un hidrogel de chitosan. După timpul de coagulare dorit, placa Petri a fost îndepărtată din soluția de hidroxid de sodiu. Soluția de chitosan necoagulată a fost îndepărtată și hidrogelul a fost plasat într-un pahar Berzelius cu apă deionizată pentru a fi spălat de hidroxidul de sodiu. Spălarea a fost efectuată până când pH-ul lichidului din hidrogel a fost neutru. Procesul este prezentat în Figura 2.10.



**Figure 2.10.** Schema de formare a hidrogelului de chitosan sub formă de disc după neutralizarea parțială a soluțiilor de chitosan.

### 2.5.3 Hidrogeluri de chitosan sub forma cilindrică

O cantitate de soluție acidă de chitosan a fost introdusă într-o seringă conectată la un dispozitiv cu aer comprimat. Dispozitivul are posibilitatea de a modifica debitul de soluție de chitosan prin reglarea presiunii aerului de ieșire. Seringa a fost imersată într-un pahar Berzelius conținând soluție apoasă de hidroxid de sodiu. Soluția de chitosan a fost injectată prin filieră în baia de coagulare. La atingerea lungimii dorite a probei, pomparea a fost oprită și coagularea a continuat. După un timp de coagulare dat, suficient de lung pentru a asigura coagularea completă (aproximativ 10 minute), gelul cilindric de chitosan astfel obținut a fost extras din soluție și tăiat cu ajutorul foarfecelor. Pentru a omogeniza concentrația de hidroxid de sodiu în vas, s-a utilizat un agitator magnetic, setat la 400 rot/min. În final, cilindrul de hidrogel a fost îndepărtat din baia de coagulare și spălat până la pH neutru, cu apă deionizată. Schema procesului de coagulare este prezentată în Figura 2.11.



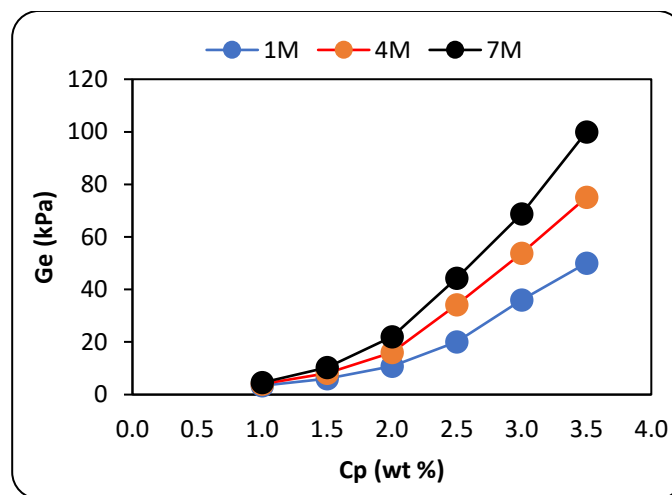
**Figure 2.11.** Schema prezentând prepararea hidrogelurilor de chitosan în formă cilindrică.

## 2.6 Caracterizarea proprietăților mecanice ale hidrogelurilor de chitosan

Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unor mostre de hidrogel de chitosan sub formă de disc. Toate probele au avut aceeași grosime (500  $\mu\text{m}$ ) și același diametru (25 mm). Grosimea uniformă a fost asigurată prin utilizarea aceleiași cantități de soluție de chitosan plasată în placa Petri. Timpul de coagulare a fost suficient de mare pentru a coagula întreaga soluție de chitosan. Pentru a avea hidrogeluri cu același diametru, a fost utilizată o matriță de taiere cu diametrul de 25 mm.

Măsurătorile au fost efectuate la 20 °C, utilizând un reometru AR2000Ex (TA Instruments) cu geometrie plană-plană. Pentru a evita evaporarea apei din hidrogel în timpul experimentului, s-a utilizat un sistem de anti-evaporare și o placă capcană pentru solvent (superioară) umplută cu apă deionizată.

În Figura 2.15 este ilustrată influența concentrației de NaOH, utilizată în procesul de coagulare, asupra modulului elastic,  $G_e$ , al hidrogelului de chitosan, la echilibru. Așa cum se observă din această diagramă, modulul  $G_e$  crește cu creșterea concentrației de NaOH peste tot domeniul concentrațiilor de chitosan. În consecință, este de așteptat ca două hidrogeluri de chitosan care conțin aceeași fracție masică de polimer, dar obținute prin utilizarea diferitelor concentrații de hidroxid de sodiu, să aibă valori diferite ale coeficientului de difuzie a hidroxidului de sodiu. De exemplu, coeficientul de difuzie pentru un hidrogel coagulat cu o soluție NaOH 7M ar trebui să aibă un coeficient de difuzie mai scăzut decât un hidrogel de chitosan coagulat cu o soluție de NaOH 1 M.



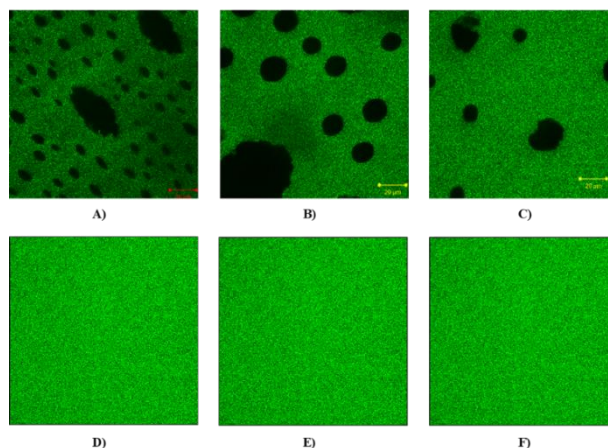
**Figure 2.15** Influența concentrației chitosanului (% masice) asupra modulului elastic al hidrogelului.

## 2.7 Studiul microstructurilor din hidrogeluri prin Microscopie confocală de scanare cu laser (CLSM)

Microstructurile din hidrogel au fost investigate prin folosirea microscopiei confocale de scanare cu laser (CLSM) în lumină reflectată sau fluorescență, care este o metodă alternativă și complementară a microscopiei electronice crio-scanare (cryo-SEM) (Vermonden et al., 2012). Prin utilizarea acestei tehnici, structura unui hidrogel de chitosan poate fi observată direct.

### 2.7.1 Efectul concentrației de chitosan în apariția microstructurilor hidrogelurilor

Pentru a investiga influența concentrației chitosanului asupra microstructurii hidrogelului, au fost luate în considerare șase concentrații de chitosan între 1% și 3,5%. Rezultatele sunt prezentate în Figura 2.19. Pentru grosimea hidrogelului considerată (350  $\mu\text{m}$ ), microstructurile au fost observate pentru concentrațiile de chitosan 1%, 1,5% și 2% și nu au fost observate pentru celelalte concentrații de chitosan. Pentru a observa microstructurile din hidrogelurile preparate cu concentrații mai mari de polimer, este necesar să se utilizeze hidrogeluri cu o grosime mare. În acest caz s-a observat că numărul capilarelor în astfel de microstructuri scade odată cu creșterea concentrației de polimer.



**Figure 2.19.** Micrografice CLSM ale hidrogelurilor fizice de chitosan, măsurate la 350  $\mu\text{m}$  fata de vârful gelului și preparate din soluții apoase de chitosan cu concentrații de polimer (A) 1.0 % (w/w), (B) 1.5 % (w/w), (C) 2 % (w/w), (D) at 2.5 % (w/w), (E) 3 % (w/w), (F) 2 % (w/w) și neutralizate folosind soluție de hidroxid de sodiu 1M.

## CAPITOLUL 3: STUDIUL DIFUZIUNII NaOH IN HIDROGELURI PRIN ELIBERAREA NaOH DIN PROBE DE HIDROGEL

### 3.1 Metoda

Tehnica de preparare a probelor de hidrogel având formă de disc și cilindrică este descrisă la paragraful 2.5. Un disc sau cilindru de hidrogel proaspăt a fost complet impregnat cu o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație cunoscută. Apoi, proba de hidrogel impregnată a fost imersată într-un volum cunoscut de apă distilată, înregistrând ulterior variația pH-ului acesteia în timp. Valoarea măsurată a pH-ului permite calcularea directă a concentrației de hidroxil ( $\text{HO}^-$ ) cunoscând produsul ionic al apei la temperatura de lucru.

### 3.2 Modelarea matematica a procesului de eliberare a NaOH release din hidrogeluri de chitosan. Procedura folosita pentru calculul coeficientului de difuziune al NaOH din hidrogeluri de chitosan

#### 3.2.1 Modelul Matematic al eliberării NaOH din hidrogeluri sub forma de disc

Următoarele ipoteze au fost utilizate pentru a caracteriza cantitativ procesul de difuziune a hidroxidului de sodiu, în timpul unui experiment: (1) deoarece grosimea discului este mult mai mică decât diametrul acestuia, transportul NaOH este considerat a avea loc doar prin cele două suprafețe circulare, neglijând transportul prin suprafața laterală (margine); (2) procesul de transport al hidroxidului de sodiu în interiorul discului este simetric. Prin urmare, a fost luată în considerare doar o jumătate din grosimea discului; (3) fluxul este nul în centrul discului; (4) o stare de echilibru este stabilită instantaneu la interfața hidrogel-lichid, respectiv între concentrațiile de hidroxid de sodiu în lichidul extern și, respectiv, în chitosan; (5) transferul de masă între gel și lichidul extern este descris de teoria filmului. Se consideră că un coeficient de transfer de masă,  $k_L$ , definește intensitatea

transferului de masă între gel și soluția lichidă; (6) inițial, concentrația de NaOH este aceeași în toate punctele de disc, egală cu concentrația soluției de impregnare; (7) soluția lichidă din exteriorul hidrogelului este perfect amestecată.

Coexistența a două faze (hidrogel și lichid) implică necesitatea de a scrie bilanțul de NaOH pentru ambele faze.

### 3.2.1.1 Bilanțul de NaOH in faza de gel al sistemului

Deoarece singurul fenomen care apare în interiorul gelului este transportul nestationar al hidroxidului de sodiu prin difuziune, variațiile concentrației de NaOH in spațiu și timp sunt descrise de legea a doua a lui Fick:

$$(1-\varepsilon)\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

unde  $C$  este concentrația lichidului (NaOH) din interiorul gelului,  $\varepsilon$  este fracția de polimer din interiorul gelului și  $D_{ef}$  este coeficientul efectiv de difuziune al NaOH.

Condițiile la limită asociate ecuației diferențiale (3.2) sunt stabilite în două puncte, interfața soluției ( $x = L$ ) și centrul discului ( $x = 0$ ).

Pe interfața gelului se presupune un echilibru între concentrațiile de NaOH din cele două faze ( $C_i(t)$  în lichid și  $C(L,t)$  în gel), caracterizat prin relația de definiție a coeficientului de partiție ( $K$ ):

$$K = \frac{C(L,t)}{C_i(t)} \quad (3.3)$$

Pe interfața gel-soluție ( $x = L$ ) se presupune continuitatea fluxului de masă, exprimată prin ecuația:

$$\text{➤ } t > 0, x=L, k_L (C_i - C_{liq}) = -D_{ef} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.4)$$

unde  $k_L$  este coeficientul de transfer de masă în filmul de lichid adiacent interfeței gelului.

Fluxul din centrul discului este nul:

$$\text{➤ } t > 0, x = 0, \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (3.5)$$

Inițial (la începutul experimentului), concentrația de hidroxid de sodiu în gel este constantă:

$$\text{➤ } t = 0, 0 \leq x \leq L, C(x,0) = C_{gel,0} \quad (3.6)$$

Ecuația (3.2) a fost rezolvată numeric prin metoda liniilor (Kiusalaas, 2005).

### 3.2.1.2 1 Bilanțul de NaOH in faza lichidă a sistemului

În ipoteza că faza lichidă este perfect amestecată, bilanțul de NaOH este dat de ecuația:

$$V_{liq} \frac{\partial C_{liq}}{\partial t} = S \left( -D_{ef} \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} = S k_L \left( \frac{C_N}{K} - C_{liq} \right) \quad (3.22)$$

Unde  $V_{liq}$  reprezintă volumul de apă deionizată utilizat în experiment și  $S$  reprezintă suprafața discului în contact cu faza lichidă.

### 3.2.1.3 *Rezultate și discuții*

Modelul matematic descris mai sus permite calcularea evoluției în timp a concentrației de NaOH în soluție, așa cum rezultă din eliberarea acestuia din gel. În acest scop, ecuațiile diferențiale (3.19) și (3.22) au fost integrate numeric folosind software-ul MATLAB (funcția "ode45" pentru integrarea ecuațiilor diferențiale). Cu toate acestea, rezultatele integrării depind de parametrii  $D$ ,  $K$  și  $k_L$ .

Datorită particularității sistemului experimental (discul plutitor în interiorul unui filtru de ceai din oțel inoxidabil, amestecare limitată a lichidului în vecinătatea gelului), coeficientul de transfer de masă între disc și lichidul exterior nu poate fi evaluat cu o fiabilitate rezonabilă din corelațiile publicate. Cu toate acestea, corelațiile publicate ar putea indica, cel puțin ca ordine de mărime, valoarea sa. În cazul în care investigăm fenomenul transferului de masă este într-o oarecare asemănare cu cel care se produce între un disc rotativ (cu o poziție spațială fixă) și un lichid. Pentru acest sistem a fost propusă corelația (Cussler, 2007, Tabelul 8.3-3)

$$\frac{k_L d}{D} = 0.62 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}; \text{Re} = \frac{\rho \omega d^2}{\eta}; \text{Sc} = \frac{\eta}{\rho D} \quad (3.22)$$

$d$ - diametrul discului;  $D$ - coeficientul de difuziune NaOH în soluție;  $\omega$  – viteza de rotație a discului;  $\rho$ ,  $\eta$ - densitatea și viscozitatea dinamică a soluției.

Având în vedere proprietățile fizice ale apei :  $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$ ;  $\eta=10^{-3} \text{ kg/(ms)}$ ,  $D=1.75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (Ferry, 1966) și  $\omega = 0.3 \text{ rot/s}$ ,  $k_L=2.2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ .

O altă aproximare a coeficientului de difuzie poate fi obținută prin definirea sa în conformitate cu teoria filmului:

$$k_L = \frac{D}{\delta_L}, \quad (\delta_L - \text{grosimea filmului de lichid}) \quad (3.23)$$

Considerând o valoare tipică pentru grosimea filmului lichid,  $\delta_L = 0.1 \text{ mm} = 10^{-4} \text{ m}$  (Cussler, 2007), se obține:  $k_L = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ .

Valorile coeficientului efectiv de difuziune ale NaOH în gel,  $D_{ef}$ , pot fi evaluate utilizând relațiile prezentate în Capitolul 1. Dificultatea utilizării acestor relații provine din caracterul nestationar al procesului (variația concentrației NaOH în sistem) și lipsa datelor privind dependența coeficientului de difuziune al NaOH de concentrația soluției. Cu toate acestea, pentru valoarea coeficientului de difuziune dată mai sus, folosind relațiile (1.12), (1.13) și (1.14) s-au obținut valorile prezentate în tabelul 3.1. Folosind aceste valori ale lui  $D$ , combinate cu valorile aproximative pentru  $k_L$ , în simularea experimentelor descrise mai sus, acordul dintre rezultatele calculate și cele experimentale a fost inadecvat.

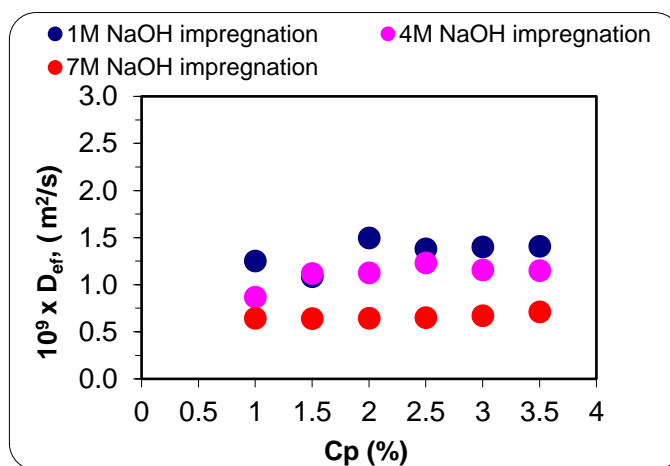


Deoarece nu sunt disponibile date fiabile pentru calculul parametrilor  $D$  și  $k_L$ , valorile acestora au fost estimate din evoluțiile măsurate în timp ale pH-ului în soluțiile din afara probelor de gel, așa cum s-a explicat în paragrafele anterioare. Calculele de estimare au fost realizate prin metoda celor mai mici pătrate, utilizând funcția "lsqcurvefit" din MATLAB.

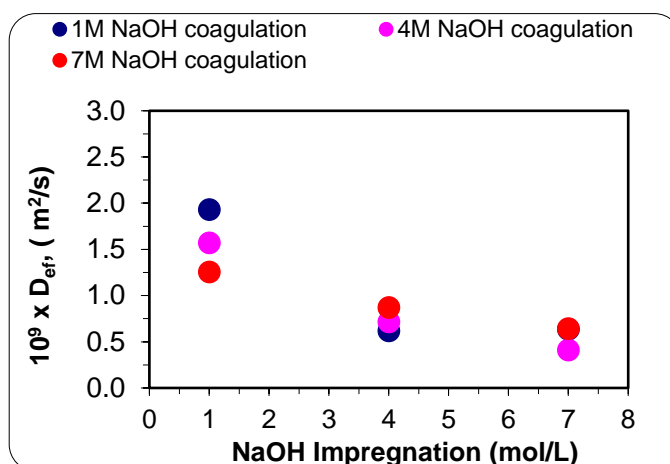
Având în vedere precizia generală a măsurătorilor și caracterul mediu al acestora, am neglijat variația coeficientului de transfer de masă cu concentrația soluției de impregnare, folosind aceeași valoare pentru  $k_L$  în toate estimările. Cea mai bună valoare estimată obținută în acest fel a fost  $k_L=1.85 \cdot 10^{-5}$  m/s, care este într-un acord destul de bun cu evaluările teoretice prezentate mai sus. În final, valorile lui  $D_{ef}$  au fost estimate folosind această valoare.

Experimentele au fost repetate cu geluri având concentrații diferite de chitosan, geluri obținute prin coagulare cu diferite concentrații de coagulant și geluri impregnate cu soluții de NaOH având concentrații diferite. În figurile 3.7 și 3.9 sunt prezentate valorile coeficientului de difuziune estimate din datele obținute prin menținerea constantă a fiecăruia dintre acești parametri.

Datele prezentate în figurile 3.7 și 3.9 evidențiază o scădere a coeficientului efectiv de difuziune al NaOH în gel cu creșterea concentrației de NaOH în soluția utilizată pentru prepararea gelului. Aceasta se presupune că apare datorită structurii mai dense a gelului, formată la concentrații mai mari de coagulant (vezi capitolul 2). În același timp, coeficientul de difuziune crește odată cu scăderea concentrației de NaOH în soluția de impregnare. Se presupune că acesta este efectul creșterii difuzivității NaOH în soluții apoase cu scăderea concentrației de NaOH (Farry, 1966). Cu toate acestea, rezultatele prezentate în figura 3.7 nu evidențiază o dependență clară a coeficientului efectiv de difuziune în raport cu concentrația de chitosan din gel.



**Figure 3.7.** Valorile calculate ale coeficientului efectiv de difuziune al NaOH în hidrogeluri sub formă de disc, cu diferite concentrații de chitosan și diferite concentrații ale soluției de NaOH impregnantă (toate hidrogelurile au fost preparate cu NaOH 7M ca si coagulant).



**Figure 3.9.** Valorile calculate ale coeficientului efectiv de difuziune a NaOH în hidrogeluri sub formă de disc, preparate cu diferite concentrații de coagulare de NaOH, comparativ cu concentrația de NaOH în soluția de impregnare (concentrația de chitosan 1% masice pentru toate hidrogelurile)

Aceste rezultate suspecte pot fi explicate prin mai mulți factori: eroarea experimentală în măsurarea pH-ului, caracterul nestationar al procesului, amestecul limitat al lichidului, neomogenitățile din structura gelului care apar în timpul procesului de coagulare (vezi capitolul 2), modificările posibile ale structurii gelului în intervalul dintre pregătirea și utilizarea lor în experimente, erorile în măsurarea grosimii discului, modificările concentrației de NaOH din soluție datorită absorbției dioxidului de carbon din aer etc.

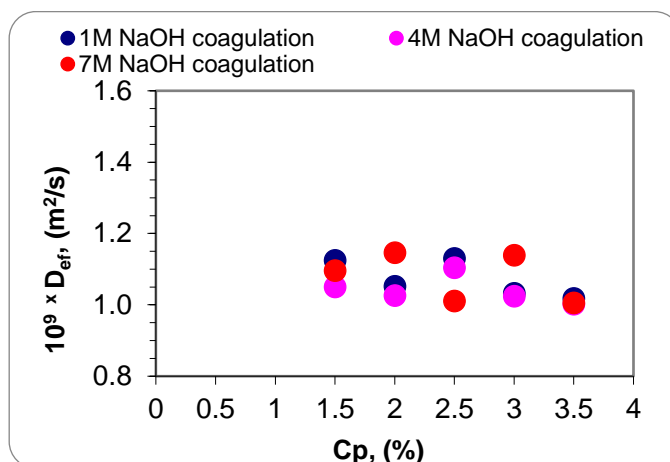
### 3.2.2 Modelul Matematic al eliberării NaOH din hidrogeluri sub forma cilindrica (difuziune radiala)

Principiul determinării coeficientului de difuziune a NaOH în hidrogeluri având forma cilindrică este același ca și în cazul hidrogelurilor sub forma de disc, ecuația de difuziune (a doua lege a lui Fick) fiind scrisă pentru geometrie cilindrică. Astfel, atât tratamentul experimental cât și teoretic (modelarea) sunt foarte asemănătoare cu cele descrise în paragraful precedent.

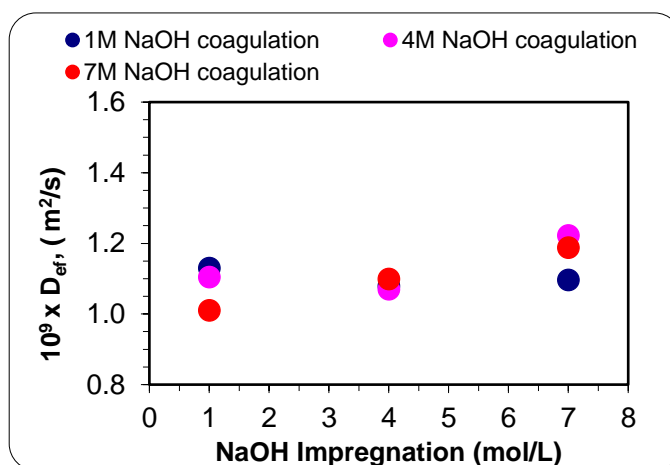
#### 3.2.2.3 Rezultate si discutii

În figurile 3.14 și 3.16 sunt prezentate valorile coeficientului efectiv de difuziune determinate la diferite concentrații ale soluției de impregnare, concentrațiile de chitosan în gel și concentrațiile de NaOH utilizate pentru prepararea gelului.

Valorile sunt delimitate în intervalul  $10^{-9}$  până la  $1.3 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. Din figurile 3.14 și 3.16 se observă o tendință ușoară de scădere a coeficientului de difuziune cu creșterea concentrației chitosanului, care nu se observă în cazul geometriei discului. Dependentele în ceea ce privește concentrațiile de NaOH în soluția de coagulare și respectiv în soluția de impregnare sunt mai puțin evidente, dar par a fi prezente.

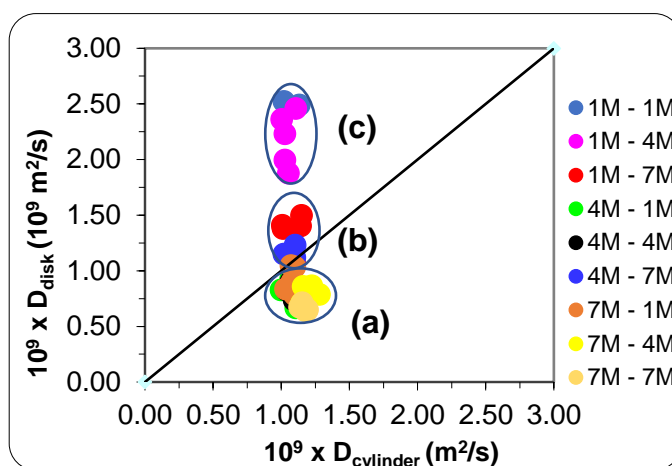


**Figure 3.14.** Valorile coeficientului de difuziune al hidroxidul de sodiu prin hidrogelurile de chitosan având geometrie cilindrica la diferite concentrații de chitosan ( $C_p$ ) impregnate cu NaOH 7M. Legenda indică concentrațiile de coagulant de NaOH.



**Figure 3.16.** Valorile coeficientului de difuziune al hidroxidul de sodiu prin hidrogelurile de chitosan având geometrie cilindrica la diferite concentrații ale soluției de impregnare; concentrația de chitosan 2.5% masice. Legenda indică concentrația de NaOH utilizată în coagulare.

O comparație între rezultatele obținute în cele două seturi de experimente este prezentată în diagrama de paritate dată în figura 3.18. Punctele din diagramă reprezintă perechi de valori ale coeficienților de difuziune, obținute în condiții de lucru identice, în cele două tipuri de experimente. După cum se observă din această figură, dispersia rezultatelor pentru experimentele efectuate în geometria discului este foarte importantă, mult mai mare decât cea obținută din geometria cilindrică. Deci, valorile determinate din experimentele cu probe cilindrice par a fi mai fiabile. Valorile destul de ridicate ale coeficientului efectiv de difuziune măsurate pentru geometria discului în acest grup, mai mari decât cele raportate pentru coeficientul de difuzie în soluție, le fac mai puțin fiabile. Prin urmare, putem considera că valorile cele mai fiabile sunt în grupele (a) și (b), inclusiv numărul mai mare de puncte. Din aceste două grupe se poate deduce o valoare medie medie pentru coeficientul de difuzie al NaOH în gelurile de chitosan, determinat în condițiile de lucru, de  $1.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ .

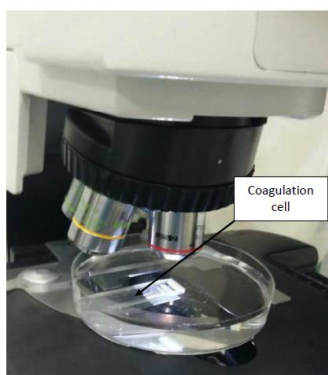


**Figure 3.18.** Comparație între valorile medii ale  $D_{ef}$  în disc și în cilindru considerand  $K=1$  și  $k_L=1.85 \times 10^{-5}$  m/s.

## CAPITOLUL 4: STUDIUL CINETICII DE COAGULARE A CHITOSANULUI PRIN EXPERIMENTE IMPLICAND DIFUZIUNE LINIARA

### 4.1 Materiale si metode

Experimentele de coagulare au fost realizate într-o celulă de cuarț transparentă (volum 350  $\mu$ L) fabricată de Hellma Analytics (tip 100 QS / 100-1-40), având dimensiunile exterioare 45x12,5x3,5 mm, traiectoria luminii de 1 mm și lățimea interioară 9,5 mm. Aceasta a fost umplută cu soluție de chitosan și immobilizată (cu bandă dublă adezivă) pe fundul unei placi Petri (100 mm în diametru), umplut după aceea cu un volum de soluție apoasă de NaOH de 80 mL. Cinetica coagulării a fost investigată prin măsurarea evoluției volumului de hidrogel din interiorul celulei transparente în timp. În acest scop, au fost înregistrate imagini ale stratului de hidrogel, la diferiți timpi de coagulare, cu ajutorul unui microscop optic Olympus BX41 (obiectiv 4x), cuplat cu o cameră Olympus DP26 conectată on-line la un PC, utilizând software-ul Olympus cellSens 4.1). Toate experimentele au fost efectuate la temperatura camerei (25 ° C).



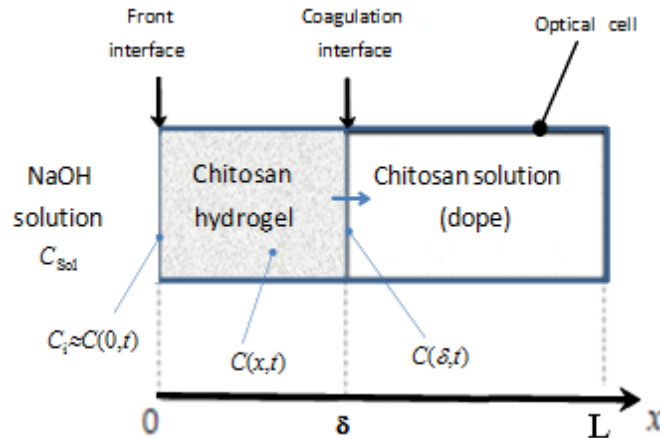
**Figure 4.1.** Imaginea instalatiei experimentale pentru studiul cineticii liniare de coagulare.

Evoluția în timp a grosimii stratului de hidrogel, în interiorul celulei, a fost obținută din imaginile înregistrate la diferiți timpi de coagulare. În cele ce urmează, interfața dintre soluția apoasă

de NaOH și hidrogelul de chitosan va fi denumită interfață frontală, în timp ce interfața dintre hidrogel și soluția de chitosan va fi denumită interfață de coagulare (Figura 4.2). De asemenea, termenii hidrogel și gel vor fi utilizați interschimbabil

#### 4.2 Modelul matematic al procesului de coagulare

Pentru a construi modelul matematic al procesului de coagulare, au fost adoptate următoarele ipoteze: (1) reacția dintre fragmentele  $\text{-NH}_3^+$  și NaOH este mult mai rapidă decât difuziunea efectivă a NaOH prin gel, deci va fi considerată instantanee (Knaul, 1997); (2) transportul de NaOH prin hidrogel are loc numai prin difuziune, într-o singură direcție, de-a lungul axei celulare (perpendicular pe interfața de coagulare); (3) Coeficientul de difuzie a NaOH este constant prin hidrogelul de chitosan și în timp; (4) Concentrația de NaOH în soluția apoasă în afara gelului este considerată constantă în timpul coagulării, datorită excesului mare de NaOH; (5) pe interfața frontală se îndeplinește condiția continuității fluxului de NaOH; (6) Concentrația de NaOH la interfața de coagulare este mică și neglijabilă, cu o variație rapidă a pH-ului pe interfața de coagulare (Venault et al., 2012).



**Figure 4.2.** Reprezentarea sistemului de coagulare în coagulare / celula optică cu notații pentru localizarea interfeței de coagulare și concentrațiile în diferitele limite

Conform acestor ipoteze, cinetica generală a procesului este controlată prin transportul de NaOH din soluția apoasă către zona de coagulare.

Ecuatia de bilant al NaOH în interiorul hidrogelului de chitosan (legea a II a lui Fick) are forma generală:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial C}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.1)$$

unde  $C$  este concentrația de NaOH în hidrogel. Variabila  $x$  reprezintă coordonata de transport, având originea pe interfața frontală

Condițiile inițiale și la limită asociate ecuației (4.1) sunt (a se vedea figura 4.2):

i) Condiția absenței NaOH în soluția de chitosan la momentul inițial ( $t=0$ ):

$$\triangleright \mathbf{t = 0, 0 \leq x \leq L, C(x, 0) = 0} \quad (4.2)$$

ii) Continuitatea fluxului de  $NaOH$  pe interfața frontală:

$$\text{➤ } \mathbf{x} = \mathbf{0}, \mathbf{t} > \mathbf{0}, k_L (C_{sol} - C_i) = -D_{ef} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.3)$$

iii) Condiția de concentrației nulă de  $NaOH$  la interfața de coagulare (consumul de  $NaOH$  este mult mai rapid decât transportul prin difuziune) sau fluxul  $NaOH$  nul, când coagularea este terminată:

$$\text{➤ } \mathbf{x} = \delta < \mathbf{L}, \mathbf{t} > \mathbf{0}, C(\delta, t) = 0 \quad (4.4a)$$

$$\text{➤ } \mathbf{x} = \delta = \mathbf{L}, \mathbf{t} > \mathbf{0}, \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (4.4b)$$

Evoluția în timp a grosimii hidrogelului se calculează având în vedere relația stoichiometrică existentă între fluxurile molare de grupări  $NaOH$  și  $-NH_3^+$  consumate pe interfața de coagulare ( $x = \delta$ ), definită prin ecuația:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = - \frac{D_{ef}}{C_{NH_3^+}} \frac{\partial C(\delta, t)}{\partial x} \quad (4.5b)$$

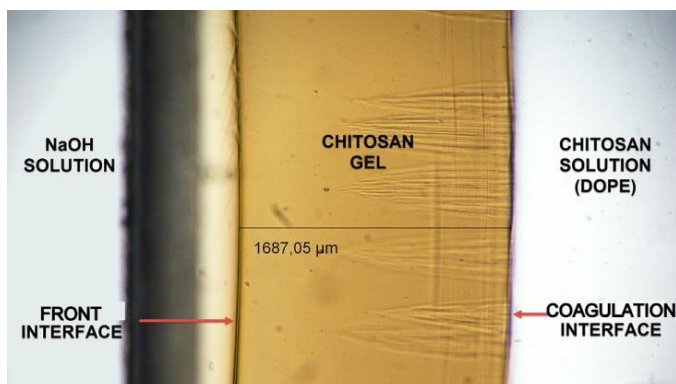
Modelul definit mai sus a fost rezolvat numeric prin metoda liniilor prezentată în Capitolul 3.

## 4.3 Rezultate si discutii

### 4.3.1 Rezultatele experimentale

După cum s-a descris deja, mecanismul de coagulare a chitosanului implică reacția grupărilor amino-protonate ( $-NH_3^+$ ) ale macromoleculilor dizolvate de chitosan, cu ioni de hidroxil ( $HO^-$ ) ai coagulantului, conducând la neutralizarea lanțurilor de chitosan. În plus, hidroxidul de sodiu difuzează prin hidrogelul de chitosan astfel format, spre interfața de hidrogel-chitosan, continuând să neutralizeze și să mărească grosimea stratului hidrogel.

Figura 4.3 prezintă un instantaneu al stratului de hidrogel între cele două soluții, în timpul experimentului. După cum se poate observa din această figură, hidrogelul și soluția de chitosan sunt separate printr-o limită distinctă (observată și de Rivas Araiza et al., 2010), indicând o zonă de reacție foarte slabă a  $NaOH$  cu molecule de chitosan solubilizate, reacție ionică.



**Figure 4.3.** Instantaneu al procesului de coagulare.

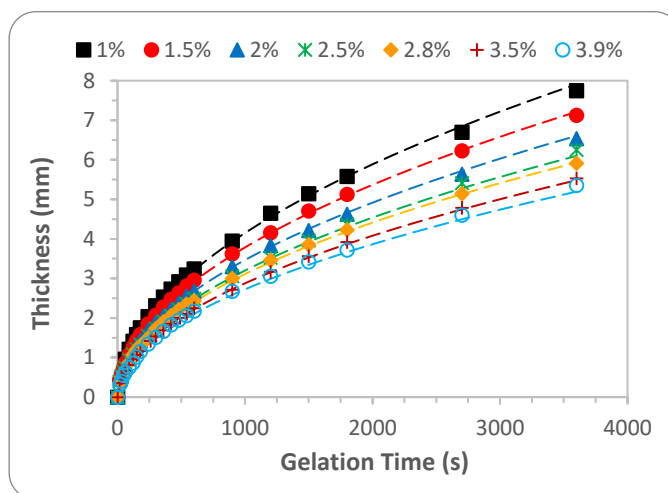
Difuziunea coagulantului în cele două zone structurale ale gelului este caracterizată prin diferite rezistențe și, prin urmare, diferite intensități de difuziune. Prin urmare, valoarea coeficientului

de difuziune, dedusă din datele experimentale, este una "efectivă" sau "aparentă", reprezentând o medie pe întreaga structură a gelului. Evoluțiile măsurate ale grosimii hidrogelului cu timpul de coagulare pentru soluțiile de chitosan de diferite concentrații sunt prezentate în Figura 4.4 și Figura 4.5 pentru concentrațiile NaOH 1M și, respectiv, 7M. După cum se aștepta, creșterea grosimii gelului este mai rapidă în prima parte a procesului de coagulare, datorită distanței reduse de difuziune a coagulantului dintre interfața frontală și interfața de coagulare. La timpuri de gelificare mai lungi, distanța de transport în interiorul gelului este mai mare și viteza de creștere a hidrogelului scade, devenind aproape constantă la sfârșitul procesului de coagulare, unde curbele au forme aproape liniare.

După cum se poate observa din Figurile 4.4 și 4.5, viteza de coagulare a chitosanului din soluțiile sale apoase (definită aici ca viteza frontului de coagulare) crește odată cu scăderea concentrației chitosanului și creșterea concentrației agentului de coagulare.

Scăderea vitezei frontale de coagulare cu creșterea concentrației de chitosan se explică prin creșterea numărului de fragmente  $-NH_3^+$  care urmează a fi neutralizate, combinate cu o rezistență ușor mai ridicată opusă de difuziunea coagulantului în fază solidă (valoare inferioară a coeficientului de difuzie NaOH în gel). Cu toate acestea, dependența de viteza frontală a coagulării la concentrația de chitosan nu este liniară.

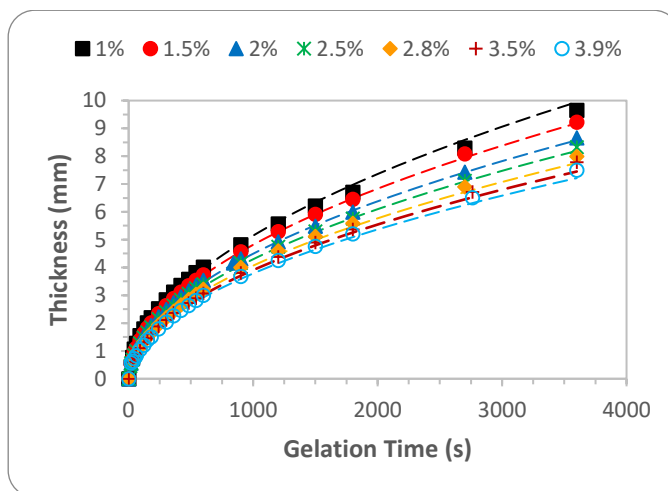
La o anumită concentrație de agent de coagulare și timp de coagulare, raportul dintre grosimea gelului obținut pentru două concentrații de chitosan este mai mic decât raportul concentrațiilor inversate de chitosan.



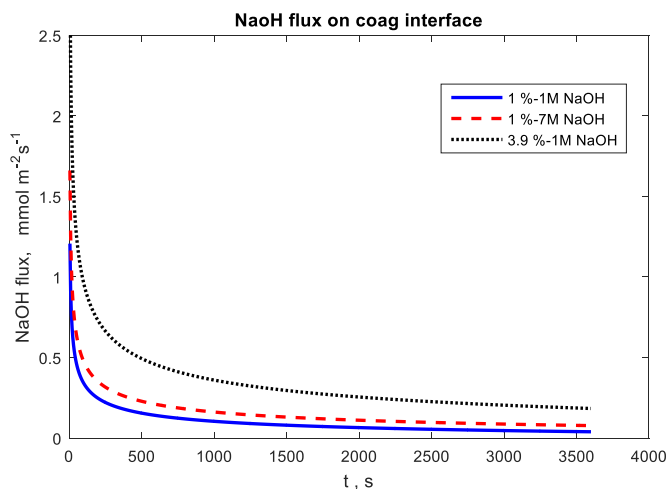
**Figure 4.4.** Grosimi de hidrogel măsurate și calculate în funcție de timpul de coagulare, pentru diferite concentrații de chitosan; simboluri – valori măsurate; linii – valori calculate (NaOH 1M). Legenda da concentrația soluțiilor polimerice (în % masice)

Ca un exemplu, se considera grosimile gelurilor calculate pentru un timp de coagulare de 2000 s, așa cum rezultă din Figura 4.4. Grosimea gelului este de 5,8 mm pentru soluția de chitosan 1% și 4 mm pentru soluția de chitosan 3,9%. Chiar dacă valorile coeficienților de difuzie a NaOH în cele două geluri sunt comparabile, raportul grosimilor gelului este de aproximativ 1,45 pentru un raport al concentrațiilor de chitosan în jur de 4. Explicația se referă la creșterea gradientului de concentrație de NaOH în gel cu concentrație de chitosan, scăderea concentrației de NaOH într-un gel mai concentrat, datorită unei densități mai mari a grupelor  $-NH_3^+$  neutralizate. Aceasta induce o accelerare a

difuziunii, conducând la un flux mai mare de NaOH pe interfața de coagulare (Figura 4.6). Se poate trage o concluzie similară cu privire la influența concentrației de coagulant asupra grosimii gelului. După cum se poate observa din figura 4.4 și figura 4.5, pentru o concentrație de chitosan de 1%, prin creșterea concentrației de coagulant de la 1M la 7M, grosimea gelului obținută la 3600 s crește de la 7,8 mm la 9,6 mm. Deci, o creștere de șapte ori a concentrației de NaOH conduce la o creștere de 1,24 ori a grosimii gelului.



**Figure 4.5.** Grosimi de hidrogel masurate si calculate in functie de timpul de coagulare, pentru diferite concentratii de chitosan; simboluri – valori masurate; linii – valori calculate (NaOH 7M). Legenda da concentratia solutiilor polimerice (in % masice)



**Figure 4.6.** Evoluțiile in timp ale fluxului de NaOH pe interfața de coagulare ( $N(\delta,t)$ ).

Pentru a evidenția explicația acestui rezultat, considerăm bilantul masic al NaOH în timpul de coagulare,  $t_c$ , definit de ecuația:

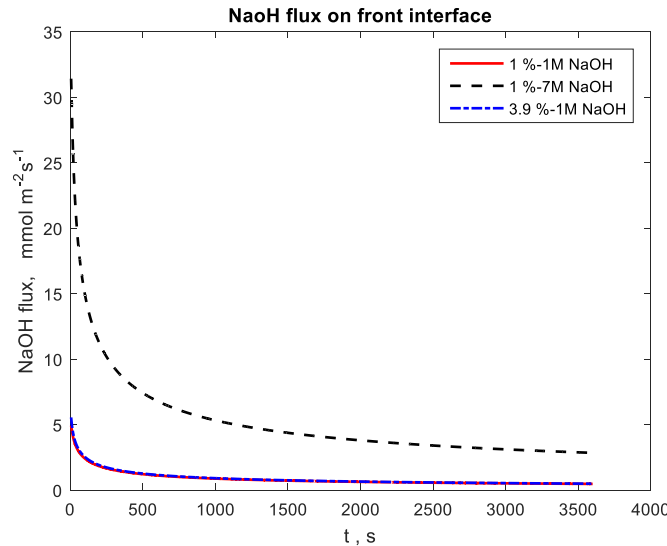
$$m_f = m_a + m_r \quad (4.10)$$



$$m_f = S \int_0^{t_c} N(0,t) dt; \quad m_a = S \int_0^{\delta} C(x,t_c) dx; \quad m_r = S \int_0^{t_c} N(\delta,t) dt = S \delta C_{NH_3^+} \quad (4.11)$$

unde  $m_f$ ,  $m_a$  și  $m_r$  sunt cantitățile de NaOH introduse în gel, acumulate în gel și, respectiv, neutralizate.

Cantitatea de NaOH consumată în procesul de coagulare,  $m_r$ , depinde de fluxul NaOH de la frontul de coagulare,  $N(\delta, t)$ , care scade în timp, datorită creșterii rezistenței opuse transportului de NaOH (Figura 4.6). În mod similar, cantitatea de NaOH introdusă în gel,  $m_f$ , depinde de fluxul de intrare la interfața frontală,  $N(0, t)$ , care scade în timp, datorită scăderii gradientului de concentrație pe interfața frontală, rezultatul acumulării de NaOH în gel (Figura 4.7). Efectul creșterii concentrației de NaOH de la 1M la 7M, menținând constanta concentrației de chitosan la 1%, este o creștere semnificativă a fluxului de masă pe interfața frontală și o creștere mai puțin importantă a fluxului pe interfața de coagulare (Figura 4.6 și Figura 4.7).



**Figure 4.7.** Evoluțiile în timp ale fluxului de NaOH pe interfața frontală ( $N(0,t)$ ).

Fluxul de pe interfața de coagulare, atunci când se utilizează soluție 7M de NaOH, este doar puțin superior celui corespunzător soluției 1M (Figura 4.6), explicând astfel valoarea grosimii gelului, nu foarte diferită de cea obținută cu concentrația de coagulant 1M.

Cu toate acestea, cantitatea de NaOH acumulată în interiorul gelului este superioară cantității consumate în reacția de coagulare, raportul dintre cele două cantități crescând cu concentrația de NaOH în soluția utilizată pentru coagulare.

### 4.3.2 Simularea coagularii lineare

Soluția numerică a modelului procesului de coagulare a fost calculată prin procedura descrisă anterior.

Parametrii principali ai modelului procesului de coagulare, definit mai sus, sunt coeficientul de difuzie NaOH din hidrogelul de chitosan,  $D_{ef}$ , coeficientul de transfer de masă lichid-solid (hidrogel) al NaOH la suprafața frontală,  $k_L$  și coeficientul de partiție  $K$ .

Estimările preliminare ale parametrilor, incluzând parametrul  $K$  ca parametru necunoscut, împreună cu măsurătorile pH-ului efectuate în soluțiile apoase de NaOH imersate în interiorul hidrogelurilor preparate, au indicat că coeficientul de partiție NaOH între soluția de NaOH și

hidrogelul de chitosan a fost aproape de unitate. Acest lucru este în concordanță cu interpretarea teoretică a coeficientului de partiție pentru dizolvările ne-adsorbite (în ipoteza interacțiunilor slabe dintre  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$  și chitosan), reprezentând efectul de excludere geometrică,  $K = 1 - \varepsilon$  (Muhr et Blanchard, 1982). Aceasta corespunde, în condițiile noastre de lucru, cu valori de  $K$  între 0,96 și 0,99.

În mod similar, după cum au arătat diferiți autori, nu sunt disponibile date generale și fiabile pentru calculul transferului de masă lichid-solid pentru limitarea cazurilor de debit lent sau lichide stagnante (Bird et al., 2002).

Prin aplicarea metodei celor mai mici pătrate, am obținut valoarea coeficientului de transfer de masă,  $k_L = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$  și valorile  $D_{ef}$  prezentate în Tabelul 4.1, în funcție de concentrațiile de chitosan și NaOH. Calculele noastre au indicat că influența  $k_L$  asupra grosimii gelului este mai slabă decât influența lui  $D_{ef}$ ; prin urmare, am folosit aceeași valoare de  $k_L$  pentru ambele soluții de NaOH.

Valorile estimate ale coeficienților de difuziune, prezentate în tabelul 4.1, indică o scădere semnificativă a difuziei hidroxidului de sodiu în hidrogel, cu creșterea concentrației chitosanului, cel mai probabil datorită unei rezistențe crescute induse de o fracție de volum "solid" mărită. În același timp, se observă o scădere a coeficientului de difuzie cu creșterea concentrației de hidroxid de sodiu de la 1M la 7M, posibil datorită creșterii vâscozității soluției și a impactului condițiilor de neutralizare asupra morfologiei gelurilor.

**Table 4.1.** Valorile estimate ale coeficientului de difuziune. ( $k_L = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Chitosan concentration, (wt %)		1	1.4	2	2.5	2.8	3.3	3.9
$D_{ef} \cdot 10^9, \text{ m}^2/\text{s}$	1M	1.80	1.75	1.70	1.65	1.55	1.50	1.45
	7M	1.65	1.60	1.55	1.50	1.45	1.40	1.35

Pentru a verifica și fiabilitatea valorii estimate a lui  $k_L$ , a fost evaluată teoretic prin câteva modele publicate în literatura de inginerie chimică. Diferiți autori au identificat valori asimptotice pentru numărul  $Sh$ , caracterizând transferul de masă între o particulă solidă și un fluid înconjurător cu viteză mică sau nulă. O valoare clasică frecvent raportată pentru o particulă sferică este  $Sh = 2$ . O valoare limită  $Sh = 4$  a fost de asemenea găsită teoretic pentru ambalarea obișnuită, dacă se bazează pe diferența locală dintre concentrațiile interfațiale și cele în vrac (Bird et al., 2002).

În plus, există valori raportate pentru numărul  $Bi$  care caracterizează transferul de masă între zonele cu lichide stagnante și particulele poroase solide în umplutura. Iliuta et al. (1999) a constatat prin experimente de urmărire, valori  $Bi$  între 1 și 11. În expresia numerelor  $Sh$  și  $Bi$  am folosit diametrul echivalent,  $\bar{d}_p$ , definit ca diametrul unei sfere având aceeași suprafață exterioară ( $S$ ) ca și cea activă (deschisă) a celulei de coagulare:

$$Sh = \frac{k_L \bar{d}_p}{D}; \quad Bi = \frac{k_L \bar{r}_p}{D_{ef}} \tag{4.14}$$

$$\bar{d}_p = 2\bar{r}_p \sqrt{\frac{S}{\pi}}$$

Folosind dimensiunile celulei utilizate în experimentele noastre,  $Sh = 2$  and  $D = 1.83 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (o valoare medie), se obține o valoare a coeficientului de transfer al masei,  $k_L = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pe de altă parte, valorile  $Bi$  între 1 și 11 conduc la valori de  $k_L$  între  $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  și  $2.33 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Prin urmare, apreciem că valoarea  $k_L = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  este bine estimată în limitele de date publicate.

Comparațiile dintre valorile calculate și cele experimentale ale grosimii hidrogelului, prezentate în figura 4.4, evidențiază o bună calitate fenomenologică a abordării de modelare care, împreună cu fiabilitatea valorilor parametrilor de transport de masă, demonstrează caracterul adecvat al modelului matematic propus.

## **CAPITOLUL 5: MODELAREA MATEMATICA A PROCESULUI DE OBTINERE A FIBRELOR DE CHITOSAN PE CALE UMEDA**

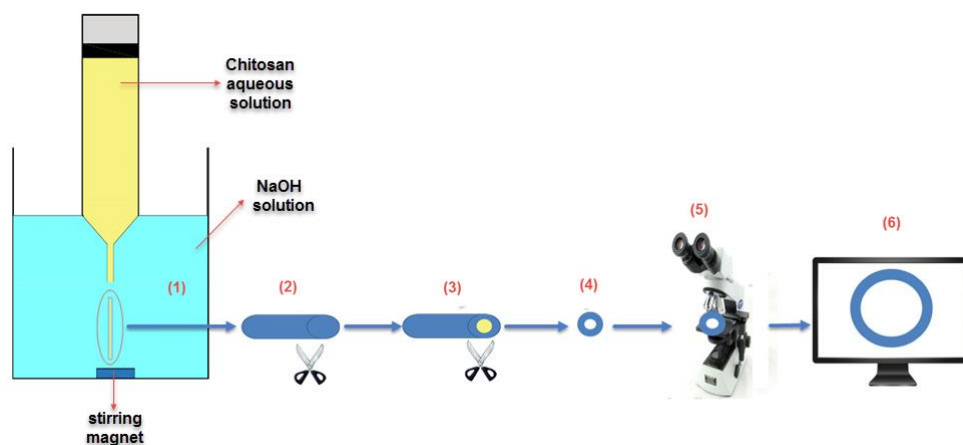
Acest capitol prezintă studiile privind procesul de formare a fibrelor chitosan prin filare umedă a soluției sale acide. Au fost efectuate studii experimentale care vizează determinarea coeficientului de difuziune a NaOH în coagularea cilindrică (difuzia radială a coagulantului) și experimentele de filare umedă a chitosanului pe o instalație de laborator. Rezultatele experimentale au fost utilizate într-un studiu teoretic care vizează dezvoltarea unui model matematic util în analizele și calculele de proiectare ale procesului de filare umedă. După cum s-a arătat în capitolul anterior, parametrul principal al modelului de coagulare este coeficientul de difuziune al coagulant în gel. Studiile publicate evidențiază diferențele dintre valorile coeficientului de difuziune calculate din experimentele de difuziune liniară, comparativ cu cele de difuziune radială. În consecință, un prim studiu prezentat în acest capitol privește determinarea coeficientului de difuziune a NaOH în probele de gel de chitosan având geometrie cilindrică. Valorile coeficienților de difuziune astfel obținute au fost utilizate în studiul de modelare și simulare a procesului de filare umedă, descris în partea a doua a acestui capitol.

### **5.1 Studiul difuziunii NaOH prin hidrogeluri de chitosan avand geometrie cilindrica**

#### **5.1.1 Studiul Experimental**

##### **5.1.1.1 Metoda**

Pentru a investiga experimental cinetica de coagulare a soluției de chitosan (dope) având forma cilindrică (difuzia radială a hidroxidului de sodiu), probele de chitosan cu geometrie cilindrică (filamente) au fost expuse timpilor de coagulare între 15 s și 5 minute, condițiile de lucru (aceeași concentrație de chitosan, temperatura și concentrația de NaOH în baia de coagulare). După un anumit timp de coagulare, tubul de gel de chitosan a fost îndepărtat din baia de coagulare, șters cu hârtie de filtru și tăiat la ambele capete. Mai mult, soluția de chitosan necoagulată a fost îndepărtată prin utilizarea aerului comprimat și, în final, tubul a fost prelevat în bucăți mici și trecut sub microscopie, unde a fost măsurată grosimea membranei de chitosan coagulat astfel obținută (Figura 5.1). Microscopul utilizat a fost un stereo Leica M205A.

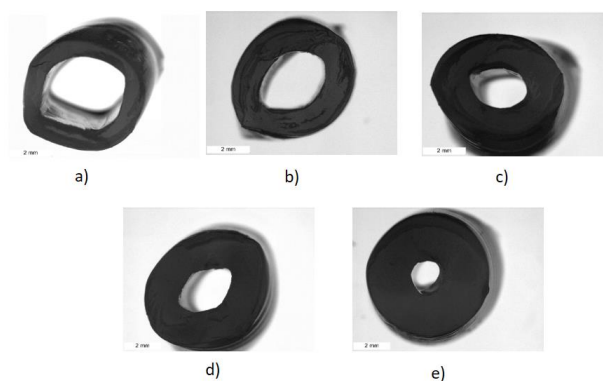


**Figure 5.1.** Schema de proces: (1) baie de coagulare; (2, 3) îndepărtarea soluției de chitosan necoagulat; (4) tăierea probelor; (5) înregistrarea de imagini cu ajutorul unui microscop; (6) măsurarea grosimii chitosanului coagulat.

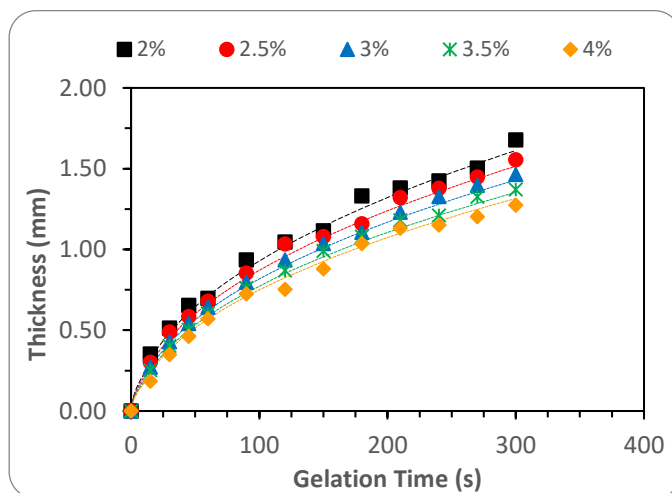
### 5.1.1.2 Rezultate experimentale

În Figura 5.2 este prezentată o secvență de imagini înregistrate, ilustrând evoluția grosimii hidrogelului de chitosan în funcție de timpul de coagulare.

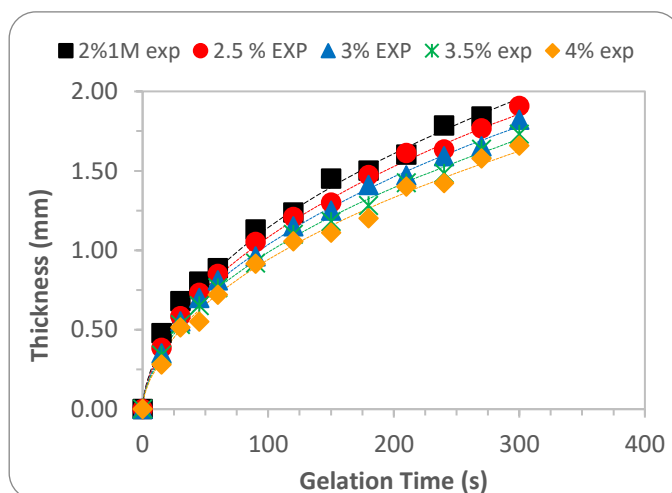
Evoluțiile măsurate în timp ale grosimii gelului, folosind soluții de chitosan de diferite concentrații, sunt prezentate în Figurile 5.3, 5.4 și 5.5, pentru concentrațiile de hidroxid de sodiu 1M, 4M și, respectiv, 7M. După cum se vede din aceste figuri, viteza de coagulare a chitosanului din soluțiile sale apoase (viteza deplasării frontale a coagulării) crește odată cu scăderea concentrației de chitosan și creșterea concentrației agentului de coagulare. Explicația acestui rezultat are loc în controlul difuziei cineticii de coagulare și o fracție de volume solidă mai mare a gelurilor formate din soluții mai concentrate de chitosan, inducând o împiedicare mai puternică la transportul hidroxidului de sodiu prin difuziune



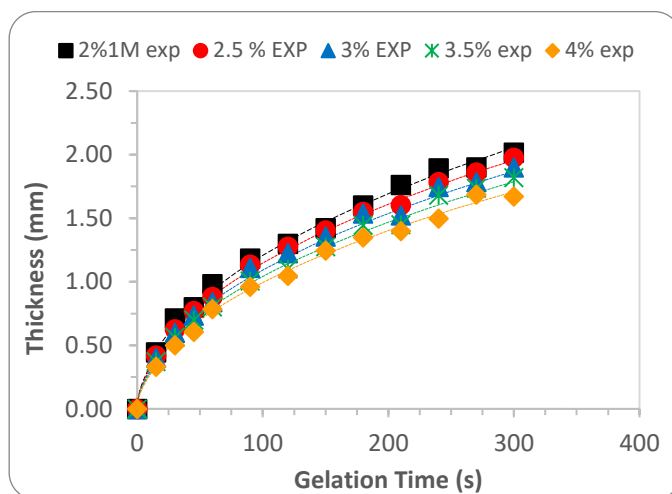
**Figure 5.2.** Propagarea frontului de gel pentru o soluție 2% (masice) chitosan coagulat cu 7M NaOH: a) 60 s; b) 120 s; c) 180 s; d) 240 s; e) 300 s.



**Figure 5.3.** Creșterea măsurată și calculată a grosimii hidrogelului ca funcție de timpul de gelifiere pentru diferite concentrații de chitosan; puncte - valori măsurate; linii - valori calculate (soluție NaOH 1M).  
Legenda oferă concentrația de polimer (în % masice).



**Figure 5.4.** Creșterea măsurată și calculată a grosimii hidrogelului ca funcție de timpul de gelifiere pentru diferite concentrații de chitosan; puncte - valori măsurate; linii - valori calculate (soluție NaOH 4M).  
Legenda oferă concentrația de polimer (în % masice).

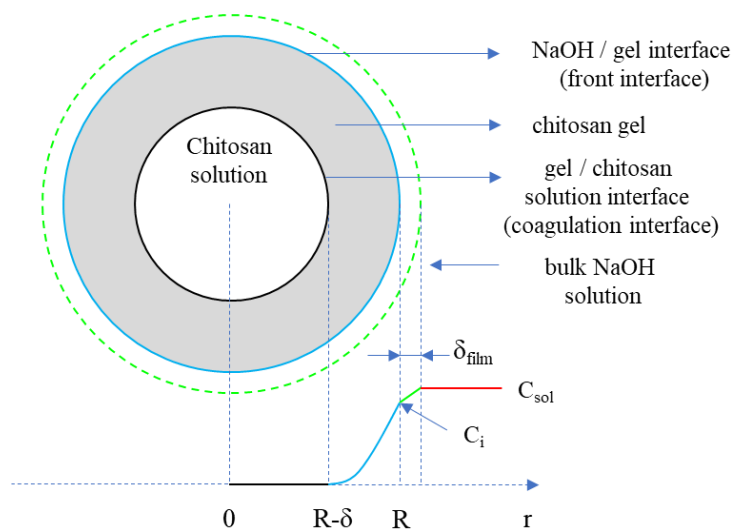


**Figure 5.5.** Creșterea măsurată și calculată a grosimii hidrogelului ca funcție de timpul de gelifiere pentru diferite concentrații de chitosan; puncte - valori măsurate; linii - valori calculate (soluție NaOH 7M).  
 Legenda oferă concentrația de polimer (în % masice).

## 5.1.2 Modelarea procesului de coagulare a chitosanului în geometrie cilindrică

### 5.1.2.1 Modelul matematic

Pentru a obține un model matematic al procesului de coagulare au fost adoptate următoarele ipoteze: (1) reacția de neutralizare între grupările  $-NH_3^+$  și NaOH este instantanee (Knaul, 1997), astfel încât etapa care controlează cinetica de coagulare este difuziunea NaOH prin gel; (2) concentrația de NaOH la interfața gel / soluției chitosan este mică și neglijabilă; (3) concentrația hidroxidului de sodiu din soluția de chitosan este nulă; (4) concentrația de NaOH în soluția de coagulare este aproximativ constantă în timp. Această ipoteză este susținută de excesul foarte mare de NaOH în soluția apoasă; (5) coeficientul de difuziune al NaOH este constant în interiorul hidrogelului de chitosan și în timp.



**Figure 5.6.** Formarea hidrogelului de chitosan sub forma cilindrică

Bilanțul hidroxidului de sodiu din gelul de chitosan este dat expresia legii a II a a lui Fick:

$$(1-\varepsilon)\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rD_{ef}\frac{\partial C}{\partial r}\right) \quad (5.1)$$

cu condiția inițială:

$$\text{➤ } \mathbf{t} = \mathbf{0}, \mathbf{0} \leq \mathbf{r} \leq \mathbf{R}, C(\mathbf{r}, \mathbf{0}) = 0 \quad (5.2)$$

și condițiile la limita (Figure 5.6):

$$\text{➤ } \mathbf{t} = \mathbf{0}, \mathbf{r} = \mathbf{R}, k_L(C_{sol} - C_i) = D_{ef}\frac{\partial C}{\partial r} \quad (5.3)$$

$$\text{➤ } \mathbf{t} > \mathbf{0}, \mathbf{r} = \mathbf{R} - \delta, C(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = 0 \quad (5.4)$$

Evoluția în timp a grosimii gelului este calculată ținând cont de relația stoichiometrică dintre fluxurile molare ale grupărilor NaOH și  $-\text{NH}_3^+$  consumate la interfața de coagulare,  $r = R - \delta$ , definită prin ecuația:

$$\text{➤ } \mathbf{t} > \mathbf{0}, \mathbf{r} = \mathbf{R} - \delta, D_{ef}\frac{\partial C(\mathbf{r}, \mathbf{t})}{\partial r} = \frac{\partial \delta}{\partial t} C_p n_{\text{NH}_2} \quad (5.5)$$

În ecuațiile de mai sus:

$D_{ef}$  - coeficientul efectiv de difuziune a NaOH prin hidrogelul de chitosan;  $C$  - Concentrația de NaOH în hidrogel;  $C_{sol}$  - Concentrația de NaOH în soluție de coagulare;  $C_i$  - Concentrația de NaOH în lichid pe interfața soluție NaOH - hidrogel;  $C_p$  - Concentrația soluției de chitosan;  $K$  - coeficientul de partitție al NaOH;  $n_{\text{NH}_2}$  - numărul de grupe  $-\text{NH}_3^+$  din molecula de chitosan;  $\varepsilon$  - fracția de solid;  $\delta$  - grosimea hidrogelului.

Singurul parametru al acestor ecuații este coeficientul efectiv de difuziune a hidroxidului de sodiu în hidrogelul de chitosan,  $D_{ef}$ , deoarece coeficientul de transfer de masă a fost determinat folosind relația propusă de Geankoplis (1993).

Potrivit lui Geankoplis (1993), coeficientul de transfer de masă poate fi calculat folosind ecuația (5.18):

$$J_D = 0.6 \text{Re}^{-0.487} \quad (5.18)$$

### 5.1.2.2 Simularea procesului și calcularea coeficientului de difuziune

În investigațiile noastre anterioare, am identificat valori ale coeficienților de difuziune a NaOH în gelul de chitosan, între  $10^{-9}$  și  $1.85 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. Plecând de la aceste rezultate, am selectat valorile coeficientului de difuziune corespunzătoare celei mai bune potriviri a punctelor experimentale pentru fiecare pereche de concentrații de chitosan și hidroxid de sodiu. Rezultatele pentru diferite concentrații de chitosan și NaOH sunt prezentate în Tabelul 5.1. Toate aceste valori au fost calculate folosind o valoare a coeficientului de transfer de masă,  $k_L = 1.88 \cdot 10^{-5}$  m/s, obținută prin utilizarea ecuațiilor prezentate mai sus.

Valorile coeficienților de difuziune, prezentate în Tabelul 5.1, evidențiază o micșorare a difuziunii hidroxidului de sodiu în hidrogel, cu creșterea concentrației de chitosan, probabil datorită obstrucțiilor mai mari generate de creșterea fracției de volumetrică de solid în gel. În același timp, s-

a observat o scădere a coeficientului de difuziune cu creșterea concentrației de hidroxid de sodiu de la 1 M la 7 M, probabil datorită creșterii vâscozității soluției.

**Table 5.1.** Valorile calculate ale coeficienților de difuziune

<b>Chitosan concentration, (wt %)</b>		<b>2.00</b>	<b>2.50</b>	<b>3.00</b>	<b>3.50</b>	<b>4.00</b>
<b><math>D_{ef} \cdot 10^9</math>, <math>m^2/s</math></b>	<b>1M</b>	1.10	1.05	1.00	0.95	0.90
	<b>4M</b>	1.05	1.00	0.95	0.90	0.85
	<b>7M</b>	1.00	0.95	0.90	0.85	0.80

Rezultatele prezentate în Figurile 5.3, 5.4 și 5.5 demonstrează un bun acord între valorile calculate și cele experimentale ale grosimii hidrogelului pe întregul domeniu de lucru, demonstrând caracterul adecvat al modelului matematic propus. După cum era de așteptat, ca și în cazul difuziunii liniare, creșterea grosimii gelului este mai rapidă în prima parte a procesului de coagulare, datorită distanței reduse de difuziune a coagulantului dintre interfața frontală și interfața de coagulare. La timpi de gelificare mai lungi, distanța de transport în interiorul gelului este mai mare și viteza de creștere a hidrogelului scade, devenind aproape constantă la sfârșitul procesului de coagulare, unde curbele au forme aproape liniare.

Mai multe valori ale coeficienților de difuziune, calculate din experimentele de coagulare liniară și radială, în condiții de lucru identice, sunt prezentate în Tabelul 5.2. După cum s-a observat, valorile coeficientului de difuziune estimate din experimentele de coagulare radiale (cilindrice) sunt mai mici, diferențele dintre cele două seturi de valori fiind cuprinse între 35 și 40%. Rezultate similare au fost raportate de Hermans (1947) într-unul din studiile de pionierat ale proceselor de difuziune-reație cu graniță mobilă și confirmate mai târziu de către Liu (Liu et al., 1989).

Se consideră că aceste diferențe apar datorită particularităților transportului difuzional în coagularea radială (cilindrică), unde suprafața de transport este în continuă scădere. În plus, în cazul coagulării chitosanului, eterogenitatea structurală evidențiată în paragraful 4.3.1 (Figura 4.3) ar putea fi, de asemenea, un factor care accentuează diferența dintre vitezele de difuziune liniară și radială. Zona densă a gelului are o fracție de volum mai mare în cazul difuziunii radiale, aceasta încetinind viteza de coagulare și conducând la coeficienți efectivi de difuziune mai mici.

**Table 5.2.** Comparația între valorilor coeficientului de difuziune calculate din datele de coagulare liniare și cilindrice (radiale) ( $10^9 \cdot D_{ef}$ ,  $m^2/s$ ).

<b>Chitosan conc. (wt %)</b>	<b>2 %</b>	<b>2.5 %</b>	<b>2.8 %</b>	<b>3.3 %</b>	<b>3.9 %</b>
<b>NaOH solution 1M</b>					
<b>Linear</b>	1.7	1.65	1.55	1.50	1.45
<b>Cylindrical</b>	1.10	1.05	1.10	0.95	0.90
<b>NaOH solution 7M</b>					
<b>Linear</b>	1.55	1.50	1.45	1.40	1.35
<b>Cylindrical</b>	1.0	0.95	0.90	0.85	0.80

Aceste rezultate sugerează că, în calculul exact al proceselor de filare umedă, ar trebui să se utilizeze valorile coeficientului de difuziune determinate din experimentele efectuate în sistemele cilindrice de coagulare.



## 5.2 Modelarea matematica a procesului de obtinere a fibrelor de chitosan pe cale umeda

### 5.2.1 Instalatia de filare pe cale umeda

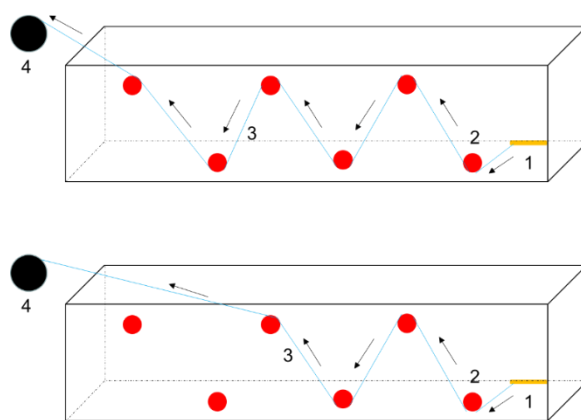
Scopul acestui studiu a fost de a investiga, în principal din punct de vedere al modelării, procesul de formare a fibrelor de chitosan prin coagulare din soluție apoasă utilizând ca agent coagulant soluția de hidroxid de sodiu (filare umedă). Datele experimentale au fost obținute utilizând o instalație de filare existentă în laboratorul "Ingénierie des Matériaux Polymères" (IMP), Universitatea Claude Bernard Lyon. O prezentare generală a instalației este prezentată în Figura 5.8.



**Figure 5.8.** Prezentarea generală a instalației de filare a chitosanului.

Principalele componente ale instalației de filare sunt **modulul de injectare**, **modulul de coagulare**, **modulul de spălare** (două băi conectate în serie), **modulul de uscare** (ventilatoarele și cuptorul) și **modulul de bobinare**. Instalația este prevăzută cu dispozitive de măsură și control, conectate la panoul de comandă. Schema structurală a instalației de filare este prezentată în Figura 5.9. Dimensiunile băii de coagulare și băile de spălare sunt de 150 cm lungime, 20 cm înălțime și 13 cm lățime. La ieșirea din baia de coagulare, un sistem de role de tragere servește la extragerea fibrei din baie.

Scopul acestui studiu a fost de a investiga numai etapa de coagulare a procesului de filare umedă. În consecință, experimentele au fost oprite când fibra a parasit baia de coagulare, astfel încât celelalte componente ale instalației (modulul de spălare, modulul de uscare și sistemul de bobinare) nu au fost utilizate. Concentrația soluției de chitosan a fost de 2.5% (masice) și volumul de soluție de NaOH a fost aproape 40 litri iar de concentrația 1.5 M. Fibra a fost trasă cu ajutorul unei role de tragere cu o viteză constantă de 300 rph. Diametrul rolei a fost de 6 cm. Timpul de coagulare (timpul de staționare al fibrei în baia de coagulare) a fost variat prin modificarea traseului pe care fibră trebuie să îl străbată în interiorul băii (așa cum este ilustrat în Figura 5.10). Probele au fost luate în punctul în care firul a părăsit baia de coagulare, prin tăierea cilindrului cu o foarfecă. Soluția necoagulată de chitosan din probă a fost îndepărtată cu ajutorul unui pistol cu aer comprimat. În final, grosimea chitosanului a fost măsurată cu ajutorul unui microscop Olympus BX41, cuplat cu camera Olympus DP26 conectată on-line la un PC.



**Figure 5.10.** Diferite căi utilizate ale fibrei pentru a varia timpul de coagulare: (1) filiera; (2) rola; (3) fibra de chitosan; (4) role de tragere. Săgețile indică direcția de deplasare a fibrei.

### 5.2.2 Modelul matematic al formării fibrelor prin coagularea chitosanului

Modelul matematic folosit a fost același cu modelul utilizat pentru studiul coagulării chitosanului în geometrie cilindrică (ecuațiile 5.8, 5.2, 5.3, 5.4 și 5.5), unde timpul de coagulare a fost considerat egal cu timpul de rezidență în baie.

Coeficientul de transfer de masă al NaOH între lichid și fibra de chitosan a fost determinat folosind corelația Rotte (Rotte et al., 1969). Această corelație a fost obținută din experimentele de transfer de masă care se petrec între un lichid și un fir continuu de nichel care trece printr-un recipient vertical umplut cu  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ . Ca lungime caracteristică în definițiile numerelor  $Sh$  și  $Pe$  a fost aleasă înălțimea lichidului din recipient. Datele experimentale au fost corelate ca dependență între numărul Sherwood și rădăcina pătrată a numărului Peclet dat de ecuația 5.24

$$Sh = 1.13\sqrt{Pe} \quad \text{for } 4 \cdot 10^3 < \sqrt{Pe} < 4 \cdot 10^4 \quad \text{and } Sc > 700 \quad (5.24)$$

$$Pe = \frac{UL}{D}; \quad Sh = \frac{k_L L}{D} \quad (5.25)$$

$U$  – viteza fibrei;  $L$  – lungimea caracteristica (distanța dintre două role din baia de coagulare ( $\sim 20$  cm), a se vedea Figura 5.11;  $D$  – coeficientul de difuziune al NaOH în lichid;  $k_L$  – coeficientul de transfer de masa;

Coeficientul de difuzie al hidroxidului de sodiu în lichid a fost considerat  $1.83 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (a se vedea paragraful 4.3.2).

### 5.2.3 Rezultate si concluzii

Soluțiile ecuațiilor (5.8) și (5.5) au fost obținute prin metoda numerică descrisă la punctul 5.1.2.2. Timpul de coagulare, adică timpul de staționare a fibrei în baia de coagulare, a fost calculat pornind de la lungimea traiectoriei sale și de la viteza de rotație a rolei de tragere. Lungimea traiectoriei fibrelor a fost măsurată utilizând un fir, la sfârșitul experimentelor. Grosimea gelului obținută în baia de coagulare a fost măsurată, urmând aceeași procedură ca în experimentele descrise la punctul 5.1.1.1 folosind un microscop Olympus BX41. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 5.3

Coeficientul efectiv de difuziune a NaOH în interiorul hidrogelului de chitosan,  $D_{ef}$ , utilizat în calcule, a fost calculat prin interpolarea valorilor prezentate în tabelul 5.1 și a fost de aproximativ  $1.04 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Acest lucru a fost necesar, deoarece concentrația de NaOH în soluția de coagulare

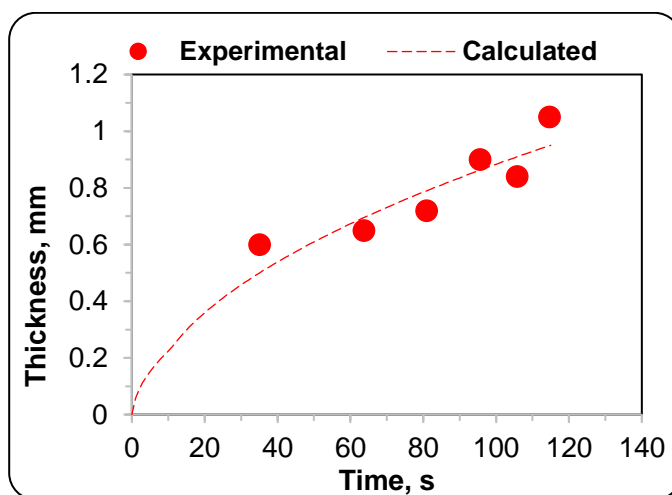
utilizată în instalația de filare (1.5 M) este intermediară între cele considerate în experimentele de difuziune radială.

Valoarea coeficientului de transfer de masă, calculat din relațiile (5.24) și (5.25) a fost de aproximativ  $1.49 \cdot 10^{-5}$  m/s.

Datele experimentale (punctele) și curbele teoretice (liniile solide) sunt prezentate comparativ în figura 5.12, unde linia teoretică a fost obținută pentru valoarea coeficientului de difuzie,  $D_{ef}=1.04 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. După cum se vede din această figură, modelul de coagulare propus se potrivește în mod satisfăcător cu datele experimentale.

**Table 5.3.** Rezultate din instalația de filare.

Sample number	Fiber length, (cm)	Rotation speed, (rot/h)	Rotation speed, (rot/s)	Length for one rotation, (cm/rot)	Residence time, (s)	Experiment al thickness, (mm)
1	55	300	0.0833	18.84	35	0.600
2	100	300	0.0833	18.84	64	0.650
3	127	300	0.0833	18.84	81	0.720
4	150	300	0.0833	18.84	96	0.900
5	166	300	0.0833	18.84	106	0.840
6	180	300	0.0833	18.84	115	1.050



**Figure 5.12.** Variația grosimilor măsurate și calculate de hidrogel în timp, pentru o soluție de chitosan 2.5% și NaOH 1.5M; ● - difuzie radială, eșantioane luate din instalația de filare și măsurate sub microscop; liniile solide - valorile calculate folosind modelul de difuziune radială ( $D_{ef}=1.04 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s).

Studiul de modelare și simulare a filării umede a chitosanului descris în acest paragraf a evidențiat un acord acceptabil între datele calculate și cele măsurate pe o instalație pilot. Acest lucru demonstrează că modelul propus, bazat pe Legea a II-a a lui Fick, asociat ipotezei reacției instantanee dintre fragmentele de NaOH și cele din chitosan  $-NH_3^+$ , este adecvat în calcularea etapei de coagulare a fibrelor în procesul de filare umedă.

## CONCLUZII GENERALE

Chitosanul este un biomaterial care s-a dovedit a fi foarte util în aplicații practice, astfel încât prelucrarea, proprietățile și utilizările sale fac obiectul unui număr mare de studii publicate. Printre stările fizice ale chitosanului utilizate în practică, hidrogelurile prezintă o importanță deosebită. Acestea sunt preparate de obicei prin coagularea soluțiilor apoase de chitosan. Studiile experimentale au arătat că, printre factorii care influențează proprietățile hidrogelului, unul important este cinetica de coagulare.

În ciuda importanței sale, numărul publicațiilor care investighează transportul coagulantului în hidrogelurile de chitosan este relativ scăzut. Lucrarea de față aduce unele contribuții la îmbogățirea datelor privind procesul de inginerie a hidrogelurilor de chitosan și a fabricării fibrelor de chitosan.

Principalele concluzii ale investigațiilor experimentale și teoretice descrise în capitolele anterioare sunt următoarele:

1) Studiul reologic al hidrogelurilor de chitosan a arătat că duritatea hidrogelului crește odată cu creșterea concentrației de chitosan și cu creșterea concentrației de hidroxid de sodiu. Aceasta implică faptul că două hidrogeluri de chitosan, obținute în aceleași condiții, dar conținând diferite fracții masice de polimer, vor avea rezistențe diferite la transportul de masă prin difuziune (în special, valori diferite ale coeficientului de difuziune a coagulantului, în timpul procesului de coagulare).

2) Imaginile structurii hidrogelului obținute prin microscopie confocală cu scanare laser și microscopie electronică de scanare au evidențiat apariția unor microstructuri cu neomogenități în interiorul hidrogelurilor în direcția de difuziune. Aceste microstructuri influențează proprietățile de difuziune ale hidrogelului. Zona de gel în vecinătatea suprafeței aflată în contact cu hidroxidul de sodiu (interfața frontală) este mai densă și se opune cu rezistența mai mare la difuziune în comparație cu zona de gel aflată în vecinătatea suprafeței gelului care se află în contact cu soluția de chitosan (interfața de coagulare). Prin urmare, valoarea coeficientului de difuziune a coagulantului este variabilă pe toată grosimea gelului și este de așteptat să crească, în timpul procesului de coagulare, de la interfața frontală spre interfața de coagulare.

3) Un prim set de valori ale coeficientului de difuziune a NaOH a fost determinat din experimente constând în eliberarea de NaOH din probe de gel impregnate cu diferite concentrații de hidroxid de sodiu, imersate într-un volum de apă distilată sub agitare. Coeficientul de difuzie a NaOH în gel a fost calculat pornind de la măsurarea evoluției în timp a concentrației de NaOH eliberată din gel (prin intermediul pH-ului soluției măsurat).

Cu toate acestea, calitatea rezultatelor obținute este destul de modestă, acestea prezentând o dispersie semnificativă și o reproductibilitate slabă. Acestea se explică prin mai mulți factori: eroarea experimentală în măsurarea pH-ului, caracterul instabil al procesului, amestecarea limitată a lichidului, neomogenitățile din structura gelului care apar în timpul procesului de coagulare (vezi capitolul 2), modificările posibile ale structurii gelului în intervalul dintre pregătirea lor și utilizarea acestora în experimente, erorile în măsurarea grosimii discului, modificările concentrației de NaOH din soluție datorită absorbției dioxidului de carbon din aer etc. Rezultatele au fost considerate destul de incerte, fiind adoptate metode mai precise, bazate pe cinetica procesului de coagulare a chitosanului.

4) Un al doilea set de experimente utilizate în determinarea coeficientului de difuziune a coagulantului s-au efectuat printr-o metodă mai precisă, folosind o celulă de difuziune transparentă în formă de paralelipiped și un microscop optic prevăzut cu o interfață on-line cu un PC. Prin

experimentele de coagulare cu transportul coagulantului de-a lungul celulei (difuziune liniară) s-au evidențiat câteva particularități cinetice importante ale coagulării chitosanului din soluțiile apoase acide. Cinetica coagulării (viteza de deplasare a frontului de coagulare) s-a dovedit a fi mai rapidă la concentrații mai scăzute de chitosan și la concentrații mai mari de agent de coagulare (bază).

5) Scăderea vitezei frontale de coagulare cu creșterea concentrației de chitosan se explică prin creșterea numărului de resturi de  $\text{NH}_3^+$  care urmează a fi neutralizate, combinate cu o rezistență ușor mai mare opusă de faza solidă la difuziunea coagulantului (valoare inferioară a coeficientului de difuziune a NaOH în gel). Cu toate acestea, dependența de viteza frontală a coagulării la concentrația de chitosan nu este liniară. La o anumită concentrație de agent de coagulare și timp de coagulare, raportul dintre grosimea gelului obținut pentru două concentrații de chitosan este mai mic decât raportul concentrațiilor inversate de chitosan.

6) Efectul creșterii concentrației de NaOH în soluția utilizată ca agent de coagulare, de la 1M la 7M, menținând constantă concentrația de chitosan la 1%, reprezintă o creștere semnificativă a fluxului de masă pe interfața frontală și o creștere mai puțin importantă a fluxului pe interfața de coagulare. Fluxul pe interfața de coagulare, atunci când se utilizează soluție NaOH 7M, este doar puțin superior celui corespunzător soluției 1M, explicând astfel valoarea grosimii gelului, care nu este foarte diferită de cea obținută cu concentrația de coagulant 1M. Diferența dintre fluxurile de NaOH de pe cele două extremități de hidrogel apare datorită cantității de NaOH acumulate în interiorul gelului, care este superioară cantității consumate în reacția de coagulare, raportul dintre cele două cantități care cresc cu concentrația de NaOH în soluția utilizată pentru coagulare.

Toate aceste observații apar ca o consecință a efectului de control al transportului coagulant în gel, spre interfața de coagulare, asupra cineticii globale a procesului.

7) Datele experimentale au arătat că creșterea grosimii gelului este mai rapidă în primul interval de coagulare, datorită distanței reduse de difuziune a coagulantului dintre interfața frontală și interfața de coagulare. La perioade mai lungi de coagulare, distanța de transport în interiorul gelului este mai mare, rezistența opusă transportului coagulant crește, iar viteza de creștere a hidrogelului scade, devenind aproape constantă la sfârșitul procesului de coagulare, unde curbele au forme aproximativ lineare.

8) Studiile de modelare și simulare au confirmat faptul că procesul de coagulare al chitosanului este descris în mod adecvat de legea a doua a lui Fick, asociată cu ipoteza reacției instantanee dintre NaOH și grupările  $\text{NH}_3^+$  ale lanțurilor chitosanului din soluție. Modelul matematic propus al procesului de coagulare include rezistențele transportului NaOH, care apar atât în faza lichidă (soluție NaOH), în vecinătatea gelului, cât și în stratul de hidrogel în creștere.

9) Studiile de estimare a parametrilor, împreună cu măsurătorile pH-ului efectuate în soluțiile apoase de NaOH imersate în interiorul hidrogelurilor preparate, au indicat că coeficientul de partiție NaOH între soluția de NaOH și hidrogelul de chitosan este aproape de unitate, astfel în acesta modelare și simulare valoarea  $K = 1$  a fost asumată. Acest lucru este în concordanță cu interpretarea teoretică a coeficientului de partiție pentru substanțele dizolvate neadsorbite și a fost susținută de o sensibilitate slabă a evoluției grosimii gelului față de  $K$ , în vecinătatea valorii  $K = 1$ , evidențiată prin simulări de proces.

10) Valorile coeficientului de difuziune a NaOH prin geluri de chitosan sunt într-un acord acceptabil cu datele publicate și cu predicțiile teoretice date de corelații publicate. Construirea graficului coeficientului de difuziune - concentrația chitosanului și extrapolând la concentrația nulă a chitosanului, au fost obținute valorile de  $1.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pentru soluția 1M și  $1.76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pentru

soluția 7M. Acestea sunt într-un acord rezonabil cu valoarea coeficientului de difuziune a NaOH în soluția 1M raportată în literatură ( $1.75 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s) și cea estimată din valorile publicate ale difuzivităților ionilor ( $2.125 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s).

11) Printre relațiile publicate propuse pentru estimarea coeficienților de difuziune în geluri, pe baza teoriei obstrucției, cea mai potrivită pentru difuziunea NaOH în hidrogelul de chitosan s-a dovedit a fi cea formulată de Mackie și Mears, care se apropie de datele noastre cu o diferență între 8 și 9%.

12) Studiul coagulării chitosanului în geometrie cilindrică (difuziunea radială a hidroxidului de sodiu) a arătat că valorile coeficientului de difuziune determinate prin experimentele de coagulare radială sunt mai scăzute decât cele obținute prin coagulare liniară, un rezultat raportat și de alți autori. Considerăm că acest lucru se datorează influențelor combinate ale geometriei transportului și neomogenității structurale a gelului de chitosan, evidențiate experimental. Astfel, în calculele coagulării cilindrice, se recomandă utilizarea valorilor coeficienților de difuziune obținute din experimente specifice efectuate cu sisteme având aceeași geometrie.

13) Studiul de modelare și simulare a procesului de filare umeda a chitosan, conduce la rezultate aflate într-o concordanță acceptabilă cu datele măsurate pe instalatie pilot. Acest lucru demonstrează că modelul propus poate fi utilizat la calcularea etapei de coagulare a procesului de formare a fibrelor prin filare umedă.

## **BIBLIOGRAFIE (SELECTIE)**

Amsden B., (1998b), Solute Diffusion within Hydrogels. Mechanisms and Models, *Macromolecules*, vol. 31, pp. 8382-8395.

Anitha A., Sowmya S., Kumar S.P.T., Deepthi S., Chennazhi K.P., Ehrlich H., Tsurkan M., Jayakumar R., (2014), Chitin and chitosan in selected biomedical applications, *Progress in Polymer Science*, vol. 39, Issue 9, pp. 1644-1667.

Bernkop-Schnürch A., Dünnhaupt S., (2012), Chitosan-based drug delivery systems, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 81, pp. 463–469.

Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., (2002), *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, p. 686

Crank J., (1975), *The Mathematics of Diffusion*, 2<sup>nd</sup>, New York, ed. Oxford: Clarendon Press.

Croisier F., Jerome C., (2013), Chitosan-based biomaterials for tissue engineering, *Eur. Polym. J.*, vol. 49, pp. 780–792.

Cussler E.L., (1997), *Diffusion, Mass Transfer in Fluids Systems*, 2nd ed., Cambridge, Cambridge University Press, p.162, 166 and 237.

Geankoplis C. J., (1993), *Transport Processes and Unit Operations*, 3rd Edition, New Jersey, Prentice-Hall Englewood Cliffs, pag 450.

Hermans J. J., (1947), Diffusion with Discontinuous Boundary, *Journal of Colloid Science*, vol. 2 (4), pp. 387–398.

Kiusalaas J., (2005), *Numerical Methods in Engineering with Matlab*, Cambridge, Cambridge University Press.

- Kishida A., Ikada Y., (2002), Hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications, In Dumitriu, S., Ed, Polymeric biomaterials, 2<sup>nd</sup>, New York, CRC Press, pp 133-145.
- Knaul J. Z., Creber K A. M., (1997), Coagulation Rate Studies of Spinnable Chitosan Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. pp. 66, 117–127.
- Lauffer M. A., (1961), Theory of Diffusion in Gels, *Biophys J.*, vol. 1, pp. 205-213.
- Lee S. H., (2000), The mechanism and characteristics of dry-jet wet spinning of chitosan fibers, *Journal of the Korean Fiber Society*, vol. 37, pp. 374-381.
- Li C., Han Q., Guan Y., Zhang Y., (2014), Thermal gelation of chitosan in an aqueous alkali-urea solution, *Soft Matter*, vol. 10, pp. 8245–8253.
- Liu C. K., Cuculo J. A., Smith B., (1989), Coagulation Studies for Cellulose in the Ammonia / Ammonium Thiocyanate (NH<sub>3</sub> / NH<sub>4</sub>SCN) Direct Solvent System, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Part B.*, vol. 27 (12), pp. 2493-2511.
- Massaro L., Zhu X.X., (1999), Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, pp. 731–775.
- Mohammad F., (2013), Green Chemistry Approaches to Develop Antimicrobial Textiles Based on Sustainable Biopolymers-A Review, *Ind. Eng. Res.*, vol. 52, pp. 5245–5260.
- Nie J. et al., (2015), Orientation in multi-layer chitosan: morphology, mechanism and design principle, *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1-7.
- Nie J., Wang Z., Hu Q., (2016), Difference between Chitosan Hydrogels via Alkaline and Acidic Solvent Systems, *Scientific Reports*.
- Rotte J. W., Tummers G. L. J., Dekker J. L., (1969), Mass transfer to a moving continuous cylinder, *Chemical Engineering Science*, vol. 24, pp. 1009-1015.
- Schatz C., Lucas J. M., Viton C., Domard A., Picho, C., Delair T., (2004), Formation and Properties of Positively Charged Colloids Based on Polyelectrolyte Complexes of Biopolymers, *Langmuir*, vol. 20, pp. 7766-7778.
- Venault A., Bouyer D., Pochat-Bohatier C., Vachoud L., Faur C., (2012), Investigation of chitosan gelation mechanisms by a modeling approach coupled to local experimental measurement, *AIChE J.*, vol. 58, pp. 2226-2240
- Zhang H., Li Y., Zhang X., Liu B., Zhao H., et al., (2016) Directly determining the molecular weight of chitosan with atomic force microscopy, *Front Nanosci Nanotech*, vol. 2 (3), pp. 123-127.

## LISTA DE PUBLICATII

- **Enache A. A.**, David L., Puaux J.-P., Banu I., Bozga G., “Kinetics of chitosan coagulation from aqueous solutions”, in *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 16, 2018, DOI:10.1002/app.46062, Impact Factor: 1.86.

- Sereni N., **Enache A. A.**, Sudre G., Montembault A., Rochas C., Durand P., Perrard M.H., Bozga G., Puaux J.-P., Delair T., David L., (2017). „Dynamic structuration of physical chitosan hydrogels”, *Langmuir*, vol. 33 (44), pp 12697–12707, Impact Factor: 3.833.
- **Enache A. A.**, David L., Puaux J.-P., Banu I., Bozga G., (2018), „A modelling study of chitosan wet spinning process”, *UPB Scientific Bulletin, Series B*, In curs de publicare.
- **Enache A.A.**, David L., Puaux J.-P., Banu I., Bozga G., “A Kinetic Study of Chitosan Coagulation from Aqueous Solutions”, *Conferinta RICCE 20*, Poiana Brasov, Sept. 2017.