

Anca Butiuc-Keul

Biopolimeri



PRESA UNIVERSITARĂ CLUJEANĂ

Anca Butiuc-Keul

BIOPOLIMERI

PRESA UNIVERSITARĂ CLUJEANĂ
2025

Referenți științifici:

Conf. univ. dr. Cristina-Teodora Dobrotă

CS I dr. Adela Halmagyi

ISBN 978-606-37-2751-1

© 2025 **Autoarea volumului**. Toate drepturile rezervate.
Reproducerea integrală sau parțială a textului, prin orice mijloace, fără acordul autoarei, este interzisă și se pedepsește conform legii.

Universitatea Babeș-Bolyai
Presa Universitară Clujeană
Director: Codruța Săcelean
Str. B.P. Hasdeu nr. 51
400371 Cluj-Napoca, România
Tel.: (+40) 744 687 884
E-mail: editura@ubbcluj.ro
editura.ubbcluj.ro | libraria.ubbcluj.ro

PREFAȚĂ

În ultimele decenii, biopolimerii au devenit un domeniu de interes major în cercetarea științifică, situându-se la intersecția dintre chimie, biologie, fizică și știința materialelor. Aceste macromolecule naturale, produse de organisme vii, atrag atenția nu doar prin complexitatea și diversitatea lor structurală, ci și prin potențialul enorm pe care îl oferă pentru dezvoltarea de materiale ecologice, biodegradabile și biocompatibile. În contextul actual al preocupărilor globale privind sustenabilitatea și reducerea poluării generate de materialele plastice convenționale, biopolimerii reprezintă o alternativă promițătoare, stimulând un interes crescând în domenii precum biotehnologia, medicina, ingineria mediului și industria materialelor avansate.

Lucrarea de față, intitulată „*Biopolimeri*”, își propune să ofere studenților o introducere clară și coerentă în acest domeniu complex, aflat într-o continuă expansiune. Cartea este concepută ca un curs universitar destinat studenților din domeniile biologiei, chimiei, biochimiei, biotehnologiei, ingineriei chimice, științei mediului și multe altele, având scopul de a facilita înțelegerea fundamentelor teoretice, a proprietăților structurale și funcționale ale biopolimerilor, precum și a aplicațiilor lor practice.

Conținutul este organizat astfel încât să ofere o progresie logică a informației: de la noțiunile generale despre structura și clasificarea biopolimerilor, până la descrierea principalelor clase — polizaharide, proteine, acizi nucleici și biopolimeri sintetici inspirați din organisme și sisteme biologice. Fiecare capitol include exemple relevante și aplicații moderne, menite să ilustreze legătura directă dintre cunoașterea fundamentală și utilizările practice ale acestor materiale.

Lucrarea este gândită nu doar ca suport de curs, ci și ca un ghid de orientare în cercetare, oferind studenților o bază solidă pentru aprofundarea temelor actuale din domeniul biopolimerilor, precum sinteza enzimatică, nanocompozitele biodegradabile sau utilizarea biopolimerilor în medicina regenerativă.

Prin această carte, autorul își propune să contribuie la formarea unei noi generații de specialiști care să înțeleagă nu doar știința din spatele biopolimerilor, ci și responsabilitatea de a o aplica în dezvoltarea durabilă a societății.

Capitolul 1

Generalități despre biopolimeri

Biopolimerii sunt compuși macromoleculari naturali, formați prin unirea repetată a unor unități structurale simple, numite monomeri, prin legături covalente, rezultând astfel lanțuri lungi și complexe – numite structuri polimerice.

Monomerii care alcătuiesc biopolimerii sunt, de regulă, molecule organice mici, cum ar fi aminoacizii, monozaharidele sau nucleotidele, iar tipul lor determină natura și proprietățile polimerului rezultat. Prin repetarea controlată a acestor unități, organismele vii sintetizează macromolecule cu funcții biologice precise și structuri tridimensionale bine definite.

1.1. Criterii de clasificare a biopolimerilor

Biopolimerii pot fi clasificați în funcție de mai multe criterii, care reflectă structura lor moleculară, originea biologică și comportamentul în mediu, după cum urmează:

1. **Structura monomerilor**
2. **Originea**
3. **Biodegradabilitatea**

1. Structura monomerilor

Acest criteriu se referă la natura chimică a unităților de bază (monomerilor) care formează lanțul polimeric. În funcție de tipul acestor monomeri, biopolimerii se împart în mai multe clase principale:

a) Polinucleotide

Sunt biopolimeri formați prin polimerizarea nucleotidelor, unități compuse dintr-o bază azotată, un zahar (riboză sau dezoxiriboză) și o grupare fosfat. Principalele exemple sunt:

- **Acidul dezoxiribonucleic (ADN)** – materialul genetic responsabil de stocarea informației ereditare.
- **Acidul ribonucleic (ARN)** – implicat în transmiterea și exprimarea informației genetice.

Aceste macromolecule au rol informațional și de control al sintezei proteinelor, fiind esențiale pentru funcționarea organismelor vii (Voet și Voet, 2010).

b) Polipeptide (Proteine)

Sunt biopolimeri formați din aminoacizi uniți prin legături peptidice (-CO-NH-). Proteinele pot avea rol structural (ex. colagenul, keratina, actina, fibrina) sau funcțional (ex. enzime, hormoni, anticorpi). Structura lor tridimensională complexă determină specificitatea biologică și activitatea catalitică, făcând din proteine o clasă centrală de biopolimeri în procesele biologice.

c) Polizaharide

Sunt biopolimeri constituiți din monozaharide (zaharuri simple) legate prin legături glicozidice. Reprezentanți importanți sunt:

- **Amidonul** – polimer de glucoză, substanță de rezervă în plante;
- **Celuloza** – component structural al peretelui celular vegetal, cel mai abundent biopolimer din natură;
- **Alginatul** – polizaharid extras din alge marine, utilizat în aplicații farmaceutice și alimentare.

Polizaharidele au roluri energetice, structurale și de protecție, fiind o sursă regenerabilă importantă de materiale biodegradabile.

d) Polimeri complecși

Această categorie cuprinde biopolimeri cu structuri heterogene și compoziție mixtă, adesea formați din combinații de monomeri diferiți (izoprenoizi, acizi grași, fenoli, etc.). Cele mai cunoscute exemple sunt:

- **Gumele naturale** – cum este cauciucul natural (polimer al izoprenului), utilizat în numeroase aplicații industriale;
- **Suberina și lignina** – polimeri polifenolici care conferă rigiditate și impermeabilitate țesuturilor vegetale (lemn, scoarță);
- **Cutina** – polimer format din acizi grași, component al cuticulei plantelor, având rol de protecție împotriva pierderii apei;
- **Melanina** – polimer pigmentar complex, responsabil de colorarea pielii, părului și ochilor la animale și oameni, cu rol de protecție împotriva radiațiilor UV.

Acești polimeri prezintă structuri chimice variate și proprietăți adaptate funcțiilor biologice specifice ale organismului producător (Voet și Voet, 2010).

2. Originea

Spre deosebire de polimerii sintetici, obținuți artificial prin reacții chimice controlate în laborator, biopolimerii sunt produși de organisme vii — microorganisme, plante și animale — în cadrul unor procese biochimice complexe, catalizate de enzime specifice.

Așadar, după originea lor biologică, biopolimerii se pot clasifica astfel:

- **Biopolimeri de origine vegetală** – celuloza, amidonul, lignina, cutina, pectina;
- **Biopolimeri de origine animală** – colagenul, elastina, chitozamil, keratina;
- **Biopolimeri microbieni** – polihidroxicanoații (PHA), dextranii, levanul, xanthanul, produși de bacterii și fungi.

Această clasificare evidențiază diversitatea surselor naturale de biopolimeri și relevanța lor în diferite domenii biotehnologice și industriale.

3. Biodegradabilitatea

În funcție de comportamentul lor în mediul natural, biopolimerii se pot împărți în:

- **Biopolimeri complet biodegradabili**, care sunt descompuși de microorganisme până la produse simple (CO_2 , H_2O , biomasă);
- **Biopolimeri parțial biodegradabili**, care necesită condiții specifice (pH, temperatură, enzime) pentru degradare;
- **Biopolimeri rezistenți la biodegradare**, cum este lignina, datorită structurii sale aromatice complexe.

Biodegradabilitatea depinde de natura legăturilor chimice, configurația spațială și accesibilitatea enzimatică a lanțului polimeric.

1.2. Diferențe între biopolimeri și polimerii sintetici

Deși atât biopolimerii, cât și polimerii sintetici sunt formați din unități repetitive (monomeri) unite prin legături covalente, diferențele dintre cele două categorii sunt esențiale, reflectând originea, structura, proprietățile fizico-chimice și funcțiile pe care le îndeplinesc. Principala diferență constă în modul de organizare structurală și în gradul de control al arhitecturii moleculare.

1. Structura moleculară

- **Biopolimerii** sunt, în general, macromolecule cu o structură bine definită, rezultatul unor procese biosintetice strict controlate enzimatic. Enzimele implicate în sinteză recunosc monomerii specifici și îi leagă într-o ordine precisă, ceea ce conferă polimerului o structură primară determinată și reproductibilă.
- **Polimerii sintetici**, obținuți prin reacții chimice de polimerizare (adiție sau condensare), prezintă de obicei structuri mai puțin ordonate. Procesul de sinteză este dirijat de factori cinetici și statistici, ceea ce duce la distribuții aleatorii ale monomerilor și la o variație a lungimii lanțurilor polimerice.

Structura primară

La biopolimeri, structura primară este definită de succesiunea exactă a monomerilor, cum se observă în: lanțurile de aminoacizi din proteine, nucleotidele din ADN și ARN, monozaharidele din polizaharide. Această secvență precisă este crucială, deoarece determină proprietățile și funcția biologică a moleculei. În schimb, polimerii sintetici prezintă o aranjare aleatorie a unităților monomerice, chiar și atunci când conțin același tip de monomeri. Structura lor primară este, de regulă, fără o succesiune exactă controlată.

Structura secundară și terțiară

Mulți biopolimeri (în special proteinele și acizii nucleici) suferă o împachetare spontană în structuri de ordin superior — structuri secundare, terțiare și cuaternare. Acestea se formează prin interacțiuni non-covalente (legături de hidrogen, interacții hidrofobe, forțe van der Waals, punți disulfidice) și sunt esențiale pentru funcția biologică: de exemplu, activitatea enzimatică a unei proteine depinde direct de conformația sa tridimensională. În schimb, polimerii sintetici au, de regulă, o structură amorfă sau semicristalină, determinată mai degrabă de natura monomerilor și condițiile de polimerizare, decât de o ordine impusă de o codificare moleculară. Astfel, biopolimerii sunt autoorganizabili și pot adopta structuri funcționale complexe, în timp ce polimerii sintetici se caracterizează printr-o organizare aleatorie a lanțurilor (Voet și Voet, 2010).

Controlul sintezei

Biopolimerii sunt produși prin procese biosintetice enzimatică, cu un control precis al tipului de monomer, lungimii lanțului și ordinii de legare. Aceasta le conferă specificitate biologică și reproducibilitate moleculară.

Polimerii sintetici sunt obținuți prin reacții chimice (polimerizare radicalică, anionică, cationică etc.), care duc la variații structurale și imperfecțiuni (ramificații, defecte, lungimi diferite de lanț).

Proprietăți fizico-chimice

Biopolimerii prezintă o mare sensibilitate la condițiile de mediu (pH, temperatură, ioni metalici), deoarece structura lor tridimensională este menținută prin interacțiuni slabe. Aceasta le conferă funcționalitate biologică, dar și fragilitate în condiții extreme.

Polimerii sintetici, în schimb, sunt mai stabili termic și chimic, dar mai puțin funcționali din punct de vedere biologic.

Biodegradabilitatea

Biopolimerii sunt biodegradabili, fiind recunoscuți și descompuși de enzime specifice din mediu.

Polimerii sintetici tradiționali (ex. polietilenă, polistiren, PVC) nu sunt biodegradabili, sau sunt dificil de degradat de către microorganisme, motiv pentru care s-au dezvoltat polimeri sintetici biodegradabili inspirați din structurile naturale ale biopolimerilor (ex. polilactid – PLA, polihidroxicanoați – PHA).

În concluzie, biopolimerii se disting prin ordine moleculară, funcționalitate biologică și biodegradabilitate, fiind rezultatul unei evoluții naturale rafinate. În contrast, polimerii sintetici sunt produse artificiale, cu o mare diversitate structurală, dar fără specificitate biologică. Astfel, biopolimerii oferă modele naturale pentru proiectarea de noi materiale sintetice inteligente și sustenabile (Gross și Kalra, 2002; Vert și colab., 2012).

1.3. Descrierea principalelor clase de biopolimeri

1. Acizi nucleici

Acizii nucleici sunt macromolecule organice complexe, esențiale pentru existența și funcționarea tuturor organismelor vii. Constituie suportul material al informației genetice și au rolul de a stoca, transmite și exprima informația pentru sinteza proteinelor și reglarea proceselor celulare.

Acești biopolimeri se găsesc în nucleul celulelor eucariote (ADN), în citoplasmă (în special ARN) și în materialul genetic al organismelor procariote și al virusurilor (Elzagheid, 2024).

Tipuri de acizi nucleici

Există două tipuri fundamentale de acizi nucleici, care se diferențiază prin compoziția chimică, structura și funcția lor biologică:

Acidul dezoxiribonucleic (ADN)

Este molecula purtătoare a informației genetice la toate organismele vii și la multe virusuri. Structura sa este formată din două lanțuri polinucleotidice complementare, răsucite într-o dublă elice, descrisă pentru prima dată de Watson și Crick în 1953. Fiecare lanț este alcătuit din nucleotide care conțin: o bază azotată (adenină – A, timină – T, citozină – C, guanină – G), o pentoză – dezoxiriboză, o grupare fosfat (Fig. 1). Lanțurile sunt menținute împreună prin legături de

hidrogen între bazele complementare (A–T și G–C). Secvența bazelor azotate reprezintă codul genetic, care determină ordinea aminoacizilor în proteine.

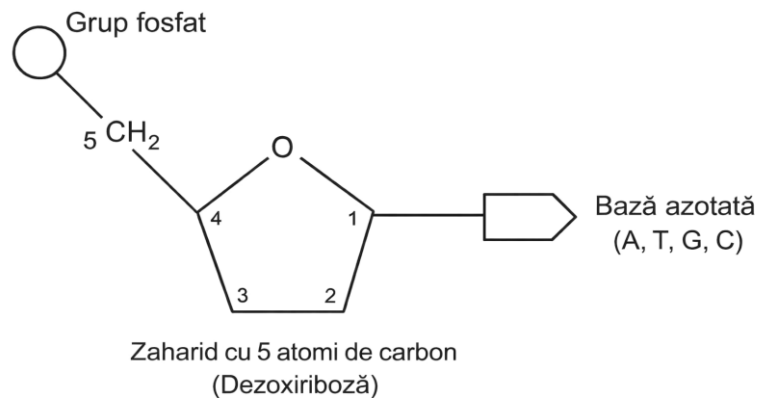


Figura 1. Structura acidului dezoxiribonucleic (ADN)

Funcțiile principale ale ADN sunt stocarea informației genetice, transmiterea informației la celulele fiice în timpul diviziunii și furnizarea matriței pentru sinteza ARN.

Acidul ribonucleic (ARN)

Este implicat în transmiterea și exprimarea informației genetice. Este o macromoleculă monocatenară de regulă, deși pot exista regiuni local dublu catenare prin împerecherea internă a bazelor. Fiecare nucleotid din ARN conține: o bază azotată (adenină – A, uracil – U, citozină – C, guanină – G), o pentoză – riboză, o grupare fosfat. Înlocuirea timinei (T) cu uracilul (U) este una dintre principalele diferențe față de ADN. ARN prezintă o structură de monohelix, se găsește în nucleu, dar și în citoplasma celulelor, are rol în traducere și prezintă și activitate enzimatică.

Principalele tipuri de ARN:

- **ARN mesager (ARN_m)** – copiază informația genetică din ADN și o transportă la ribosomi pentru sinteza proteinelor;
- **ARN ribosomal (ARN_r)** – component structural al ribosomilor, implicat în asamblarea lanțurilor polipeptidice;
- **ARN de transfer (ARN_t)** – transportă aminoacizii la locul sintezei proteice, recunoscând codonii corespunzători de pe ARN_m;
- **ARN necodant (ARN_{nc})** – implicat în reglarea exprimării genice și în mecanisme de control celular.

Așa cum s-a menționat anterior, nucleotidele sunt monomerii care alcătuiesc acizii nucleici. Fiecare nucleotid este format din cele trei componente: baza azotată – derivată din purine (adenină, guanină) sau pirimidine (citozină, timină, uracil); pentoza – riboză (în ARN) sau dezoxiriboză (în ADN); gruparea fosfat, care leagă nucleotidele între ele prin legături fosfodiesterice formând scheletul polimeric. Legătura fosfodiestică se realizează între gruparea hidroxil (-OH) de la carbonul 3' al unei pentoze și gruparea fosfat legată de carbonul 5' al pentozei următoarei nucleotide. Această aranjare conferă lanțului polinucleotidic o direcționalitate 5' → 3', esențială în procesele de replicare și transcriere.

O comparație între reprezentarea structurii ADN și ARN este redată în Fig. 2.

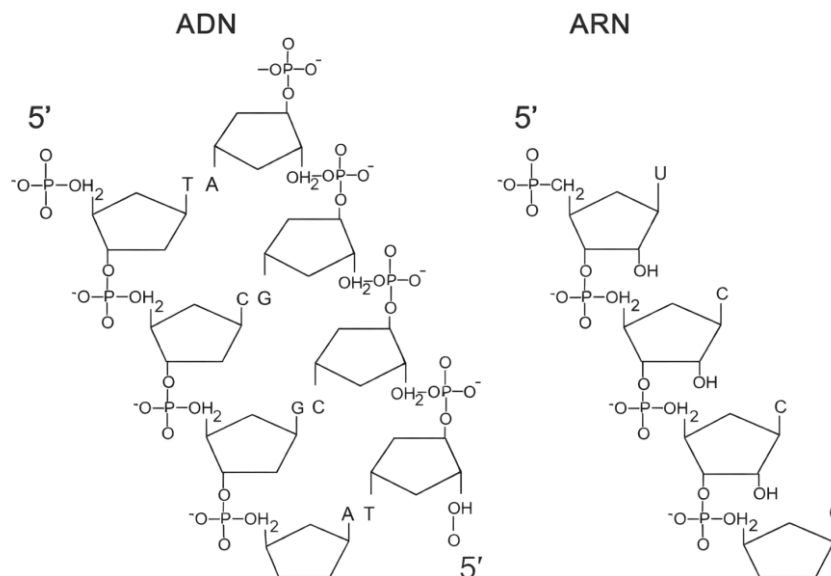


Figura 2. Comparație între structura ADN și ARN

Importanța biologică a acizilor nucleici

Acizii nucleici reprezintă baza moleculară a eredității, codificând și transmițând informația genetică. Controlează sinteza proteinelor și, implicit, activitatea metabolică a celulei. Joacă roluri cheie în reglarea exprimării genice, repararea ADN, replicarea și evoluția genetică. Sunt utilizați în biotehnologie, genetică moleculară și medicină (ex. în terapia genică, vaccinuri ADN/ARN, editare genetică).

În concluzie, acizii nucleici sunt biopolimeri esențiali pentru viață, a căror structură unică permite codificarea, transmiterea și interpretarea informației genetice (Watson, 2004).

2. Polipeptide

Polipeptidele sunt lanțuri lungi de aminoacizi și constituie proteinele. Proteinele conțin una sau mai multe polipeptide (Fig. 3).

Legătura peptidică se realizează printr-o reacție de condensare între gruparea COOH de la un aminoacid și gruparea NH₂ a aminoacidului următor, astfel realizându-se polimerizarea monomerilor (aminoacizii) și formarea lanțului polipeptidic. Așadar, proteinele sunt polimeri de aminoacizi legați covalent prin legături peptidice.

Sunt 20 aminoacizi diferiți care se găsesc în diverse surse naturale. Toți acești aminoacizi împărtășesc aceeași structură de bază: o grupare COOH, o grupare NH₂, atomi de H, un atom de C central, radical alchil/aril.

Proteinele prezintă structură primară, secundară, terțiară, cuaternară. Datorită acestor caracteristici proteinele prezintă sensibilitate la temperatură, pH și denaturare (Elzagheid, 2024).

Proteinele au roluri diverse: structurale (citoschelet), catalitice (enzime), transport (ioni sau molecule), fiziologice (hormoni)

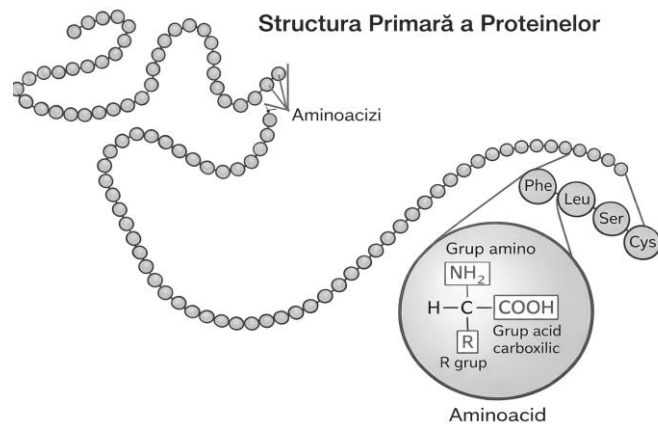


Figura 3. Structura primară a proteinelor (modificat după Sonmez și colab., 2022)

3. Lipide

Lipidele sunt macromolecule organice nepolare, insolubile în apă. Prezintă raportul H, C/O mai mare decât al glucidelor, stochează mai multă energie/grupare decât alți compuși organici.

Există mai multe categorii de lipide și anume: acizi grași, trigliceride, fosfolipide, ceruri și uleiuri, steroizi (Fig. 4), care vor fi descrise pe scurt în continuare (Elzagheid, 2024).

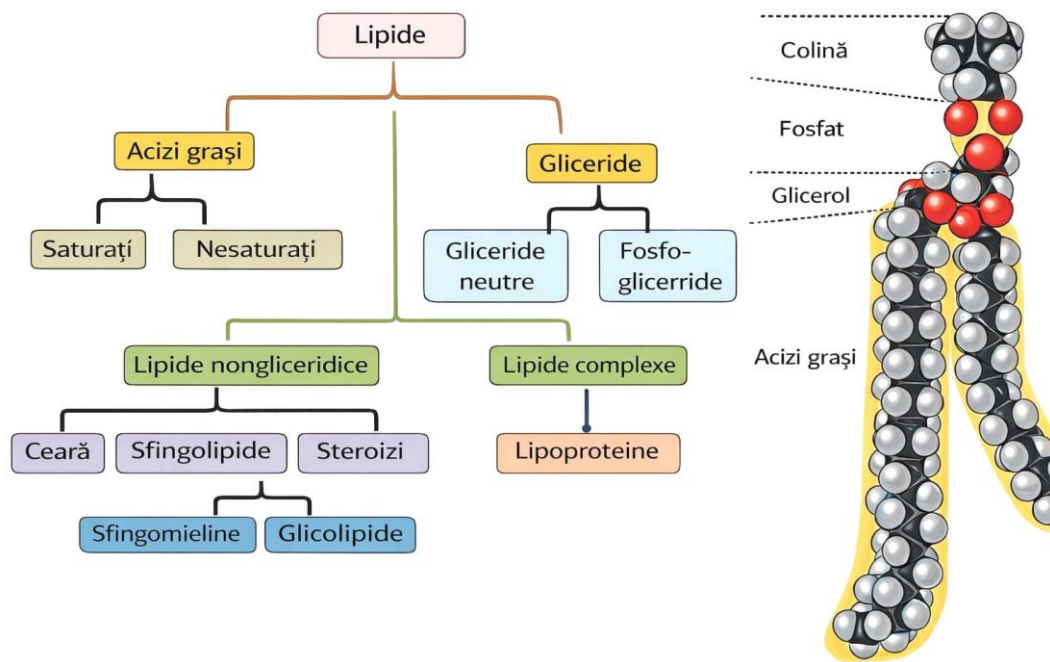
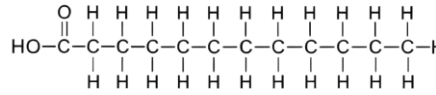


Figura 4. Tipuri de lipide (modificat după Ukwela și colab., 2024)

Acizii grași conțin lanțuri liniare de carbon. Un capăt al lanțului conține gruparea COOH (capătul polar, hidrofil, se dizolvă în apă). Celălalt capăt conține gruparea metil (nepolar, hidrofob, nu se dizolvă în apă). Acizii grași pot fi saturați (nu prezintă legături duble între atomii de carbon) și nesaturați, având un număr variabil de legături duble (Fig. 5).

Acid gras saturat



Acid gras nesaturat

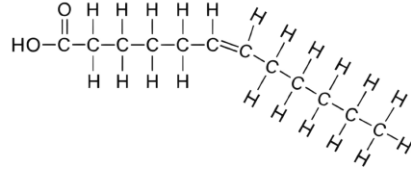


Figura 5. Structura acizilor grași

Trigliceridele sunt esteri formați din o moleculă de glicerol și trei lanțuri de acizi grași (Fig. 6). Există trigliceride saturate (unt, carne grasă, grăsimi) și nesaturate (semințe de plante).

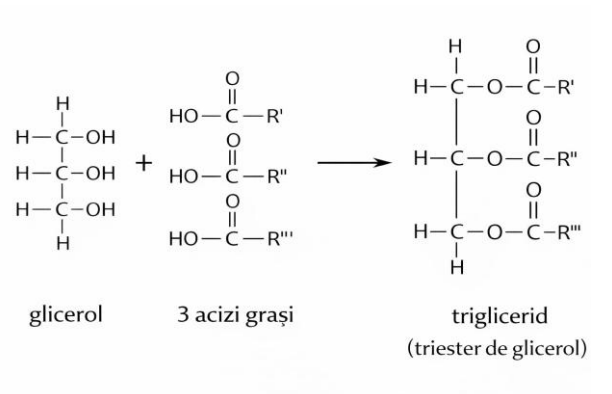


Figura 6. Reacția de obținere a trigliceridelor

Fosfolipidele sunt lipide formate din o moleculă de glicerol, două lanțuri de acizi grași și o grupare fosfat (Fig. 7). Intră în structura membranelor celulare.

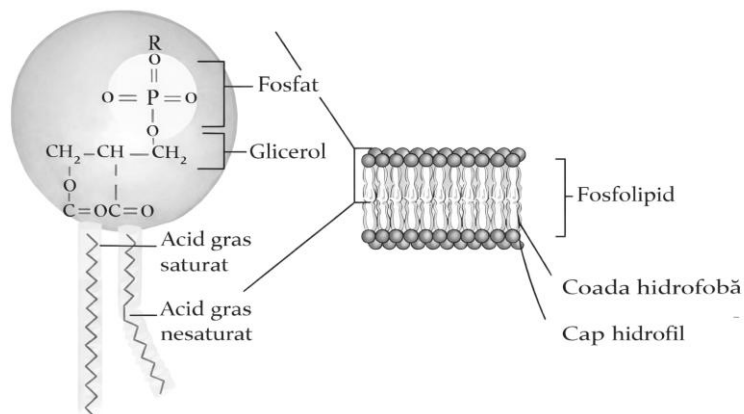


Figura 7. Structura fosfolipidelor (modificat după Ukwela și colab., 2024)

Cerurile sunt lipide formate dintr-un lanț lung de acizi grași și un alcool cu lanț lung (Fig. 8). Sunt rezistente la apă, formează pelicule protectoare la suprafața celulelor epidermice ale plantelor și animalelor.

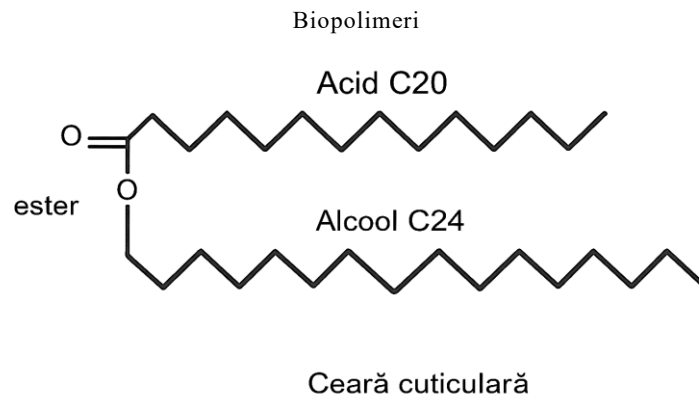


Figura 8. Structura cerurilor

Sterozii sunt lipide ce conțin 4 cicluri de atomi de C fuzionate, cum este colesterolul (Fig. 9). Compușii steroidici intră în structura multor hormoni de la animale.

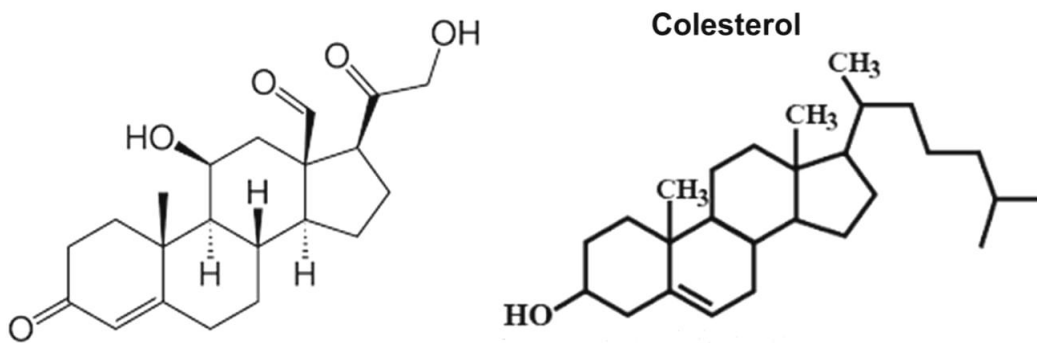


Figura 9. Structura steroizilor

4. Glucidele

Sunt compuși organici care stochează energie (amidonul). Intră în structura unor polizaharide, a acizilor nucleici (ADN, ARN), a glicolipidelor și glicoproteinelor. Există mai multe tipuri de glucide cum sunt monozaharidele, dizaharidele, oligozaharidele și polizaharidele (Stephen și Phillips, 2016).

Monozaharidele sunt carbohidrați cu un singur monomer: ex glucoza. Sunt glucide simple și reprezintă surse de energie. Cele mai comune monozaharide sunt: glucoza (principală sursă de energie), fructoza (glucidul fructelor), galactoza (glucidul din lapte). Structura moleculară a principalelor monozaharide este redată în Fig. 10. Izomerii de monozaharide prezintă aceeași formulă moleculară, dar formulele structurale diferite.

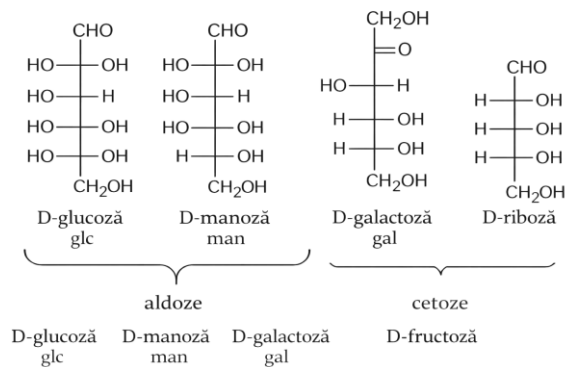


Figura 10. Structura principalelor monozaharide

Dizaharidele reprezintă combinații de 2 monozaharide. Cele mai comune dizaharide sunt: lactoza (din lapte), maltoza, zaharoza (zahăr) (Fig. 11).

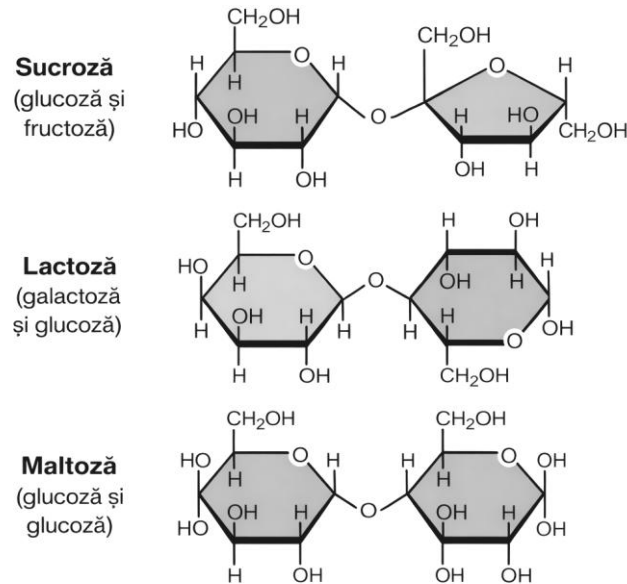


Figura 11. Structura principalelor dizaharide

Polizaharidele conțin mai multe molecule de bază. Sunt glucide macromoleculare care intră în structura unor materiale. Cele mai comune polizaharide sunt: glicogenul, amidonul, chitina, celuloza, keratina, gelatina (Fig. 12).

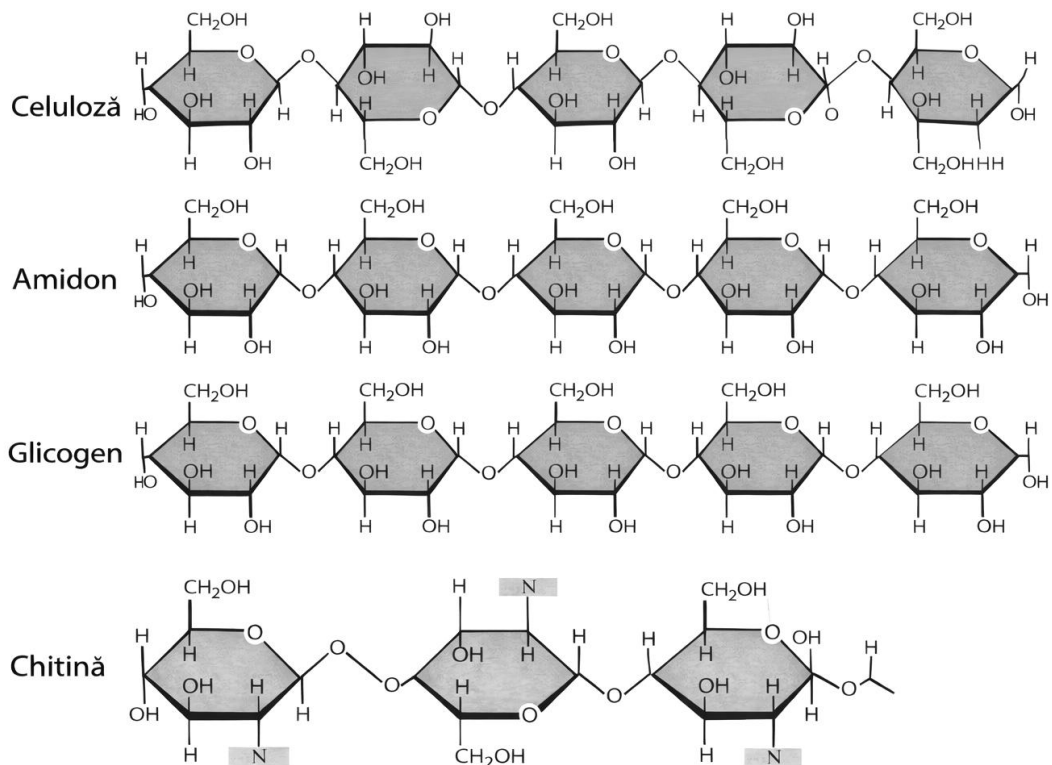


Figura 12. Structura principalelor polizaharide

Sinteza naturală a carbohidraților se realizează prin reacții de condensare a două molecule de monozaharide (Fig. 13).

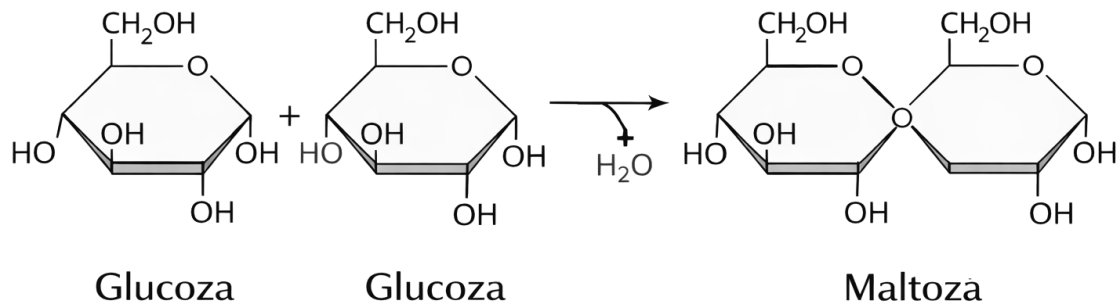


Figura 13. Sinteza maltozei prin reacția de condensare a două molecule de glucoză

1.4. Utilizările biopolimerilor

Biopolimerii sunt utilizați pentru foarte multe aplicații, în principal pentru obținerea biomaterialelor. Biomaterialele sunt utilizate pentru confecționarea de dispozitive pentru a înlocui părți sau funcții ale organismului în condiții de siguranță, economic și acceptabil din punct de vedere fiziologic. De asemenea sunt materiale utilizate pentru a înlocui părți ale unor sisteme vii, sau care funcționează în contact intim cu țesuturi vii, sau substanțe inerte farmacologic, destinate implantului sau încorporării în sisteme vii (naturale, sintetice sau mixte): suturi, plombe dentare, înlocuitori de masă osoasă, cristalin/ochi artificial (Ratner și colab., 2004; Ratner, 2015).

1.5. Piața biomaterialelor

Piața biomaterialelor este în continuă dezvoltare în fiecare an. Cea mai dezvoltată piață este în SUA, urmată de Germania, țările europene în total și Japonia. Sectorul cel mai bine dezvoltat este reprezentat de biomaterialele ce au în compoziție și compuși metalici, fiind urmat de cel al polimerilor și apoi de cel al ceramicelor. Din punct de vedere al utilizărilor biomaterialelor, cel mai bine reprezentat sector este cel al biomaterialelor cu aplicații în cardiologie, urmat de ortopedie, oftalmologie și vindecarea rănilor (Park și Lakes, 2007; Williams, 2014).

1.6. Caracteristicile biomaterialelor

Principalele caracteristici ale biomaterialelor sunt: biocompatibilitate, acceptabilitate din punct de vedere farmacologic, inerte sau stabile din punct de vedere chimic, rezistență mecanică adecvată, greutate și densitate adecvate, ieftine, reproductibile, posibilitate de producție la scară mare.

Biomateriale polimerice

Există mai multe tipuri de biomateriale polimerice. Acestea pot fi clasificate astfel:

- Biomateriale polimerice naturale: colagen, chitosan, alginat
- Biomateriale polimerice sintetice: PVC (clorură de polivinil), PP (polipropilenă), PS (polistiren), PU (poliuretan)
- Biomateriale polimerice degradabile: PLA (acid polilactic), PGLA (acid polilactic-co-glicolic)

Biomaterialele polimerice naturale sunt produse de organisme vii, sunt biodegradabile, netoxice, similare din punct de vedere mecanic cu țesuturile pe care le înlocuiesc. Pot realiza conexiuni cu alte molecule și pot fi utilizate ca o matriță pentru celule vii, pentru a înlocui țesuturile degradate.

Biomaterialele polimerice sintetice prezintă numeroase avantaje față de cele naturale și anume: sunt ușor de manufacturat, au un preț rezonabil. Pentru a fi pretabile pentru diverse aplicații trebuie să îndeplinească mai multe criterii cum sunt: biocompatibilitate, posibilitate de sterilizare, proprietăți fizice corespunzătoare, manufacturare ușoară. Sunt utilizate pentru confecționarea unor dispozitive medicale, proteze, materiale dentare, implanturi, modelare tisulară, vectorizarea medicamentelor.

Biomaterialele polimerice degradabile prezintă avantajul de a nu lăsa urme reziduale la implantare și facilitează regenerarea țesuturilor. Proprietățile necesare ale acestor biomateriale sunt: hidrofilia, reactivitatea, porozitatea mare. Cele mai utilizate biomateriale polimerice degradabile sunt: polilactatul (PLA), poliglicolatul (PGA), polilactoglicolatul (PGLA). Sunt utilizate pentru confecționarea de șuruburi dentare, ancore de sutură, repararea cartilajelor, vectorizare și livrare de medicamente.

Dintre materialele biodegradabile amintim: polimeri naturali: polihidroxicanoați (PHA), compozite celulozice, polilactatul (PLA), amestecuri cu amidon, polimeri sintetici cum sunt poliesterii, polivinil alcoolul, policaprolactona (Park și Lakes, 2007).

Biocompatibilitatea materialelor

Reprezintă capacitatea unui material de a induce un răspuns biologic adecvat fără a produce un răspuns toxic, imunologic sau de a produce leziuni la nivelul țesuturilor vii. Această capacitate trebuie să fie determinată de structura primară a compusului respectiv.

1.7. Standardizarea biomaterialelor

Organismul abilitat pentru standardizarea biomaterialelor în SUA este Food and Drug Agency (FDA), iar în Europa este Agenția Europeană pentru Medicamente (EMA). Procesul de standardizare a biomaterialelor cuprinde teste de biocompatibilitate, teste de toxicitate sistemică acută, citotoxicitate, hemoliză, toxicitate intravenoasă, mutagenză, toxicitate orală, pirogenicitate (produs obținut prin căldură), sensibilizare (sensibilitate anormală).

Ghidul determinărilor de biocompatibilitate cuprinde: caracterizarea materialului, caracterizarea structurii chimice, stabilirea produșilor de degradare și a nivelului de reziduuri, realizarea testelor biologice bazate pe studii clinice privind toxicitatea.

Documentația realizată în vederea aprobării biomaterialelor conține detalii de aplicare, detalii privind degradarea chimică a tuturor materialelor componente, detalierea tuturor datelor despre toxicitate, utilizare anterioară, efecte, teste standard de toxicitate, determinări finale inclusiv semnificația toxicologică (<https://www.fda.gov>; <https://www.ema.europa.eu>).

1.8. Provocări viitoare referitoare la obținerea de noi biomateriale

Principalele provocări în domeniul dezvoltării de noi biomateriale sunt: copierea arhitecturii țesuturilor complexe și a arhitecturii in vitro, înțelegerea mai bună a modulatorilor extra și intracelulari ai funcționării celulei, dezvoltarea de noi materiale și tehnici de procesare compatibile cu interfețele biologice, identificarea unor strategii superioare pentru acceptarea imună.

În concluzie, cei mai mulți biopolimeri disponibili în prezent pe piețe sunt: regenerabili, durabili, biodegradabili, netoxici, neimunogeni, necancerigeni, netrombogenici. De aceea aplicațiilor sunt multiple, în diverse domenii și anume: materiale de acoperire, fibre, materiale plastice, adezivi, cosmetic, industria uleiurilor, industria hârtiei, textile/îmbrăcăminte, tratarea apei, domeniul biomedical, industria farmaceutică, gume cu diverse aplicații, componente auto.

Capitolul 2

Biopolizaharide (Biogume)

Descoperirea exopolizaharidelor microbiene a început în anul 1940, când a fost identificat dextranul, un polimer produs de anumite bacterii (în special *Leuconostoc mesenteroides*). Inițial, dextranul a atras interesul datorită proprietăților sale fizico-chimice, fiind utilizat ca înlocuitor de plasmă sangvină în medicină, deoarece poate menține volumul sanguin și presiunea osmotică în situații de urgență. În anii 1960, cercetările au continuat cu descoperirea xantanului, un alt exopolizaharid microbial produs de *Xanthomonas campestris*. Xantanul s-a remarcat prin stabilitatea sa ridicată în condiții variate de temperatură, pH și săruri, ceea ce l-a făcut rapid valoros pentru aplicații industriale. Începând din această perioadă, biogumele microbiene au devenit tot mai importante în industria alimentară și farmaceutică. Aceste polizaharide sunt utilizate pentru proprietățile lor funcționale, cum ar fi: îngroșarea și creșterea vâscozității, gelificarea diverselor produse, emulsifierea și stabilizarea sistemelor apoase sau a amestecurilor apă-ulei, suspendarea particulelor solide în soluții. Datorită acestor funcții, biogumele au devenit ingrediente esențiale în produse precum sosuri, dressinguri, produse lactate, geluri farmaceutice, suspensii medicamentoase și multe altele (Stephen și Phillips, 2016).

2.1. Surse de biopolizaharide

Biopolizaharidele pot fi obținute dintr-o varietate de surse naturale, însă fiecare categorie prezintă avantaje și limitări specifice.

- **Microorganisme** – în această categorie sunt incluse bacterii, ciuperci și drojdii capabile să producă polizaharide extracelulare (exopolizaharide) în timpul proceselor de fermentație. În prezent sunt cunoscute aproximativ 200 de specii microbiene care pot sintetiza astfel de compuși, însă o mare parte dintre acestea nu sunt încă pe deplin caracterizate, fie din cauza dificultăților de cultivare, fie a varietății mari de structuri polizaharidice pe care le pot produce. Avantajul microorganismelor este capacitatea de producție controlată, scalabilă și independentă de condițiile climatice (Freitas și colab., 2011).
- **Alge** – reprezintă o sursă importantă de biopolizaharide, în special algele marine brune, roșii și verzi. Exemple bine cunoscute includ alginatul, agarul și carragenanul. Aceste polizaharide se remarcă prin proprietăți excelente de gelificare și stabilizare și sunt utilizate pe scară largă în industria alimentară, cosmetică și biomedicină (Durai și colab., 2015).
- **Plante** – din plante provin aproximativ 25 de tipuri bine caracterizate de biopolizaharide (de exemplu: pectine, gume vegetale precum guma arabică, guma guar sau guma de carruba). Deși sunt bine studiate și ușor de extras, multe dintre ele nu prezintă proprietăți reologice la fel de performante ca cele din microorganisme sau alge.

2.2. Clasificarea biopolizaharidelor

Există numeroase criterii prin care biopolizaharidele pot fi clasificate – de exemplu, după origine (microbiană, vegetală, algală), structură chimică (liniară sau ramificată) sau proprietăți

funcționale (solubilitate, stabilitate termică, comportament reologic). În cele ce urmează este prezentată clasificarea în funcție de utilizare, un criteriu foarte practic, deoarece reflectă rolul tehnologic al acestor compuși în diverse procese industriale (Tuncer, 2021; Thulasisingh și colab., 2024).

Conform acestui criteriu, biopolizaharidele se împart în următoarele categorii:

- **Agenți de creștere a vâscozității (agenți de îngroșare)**

Aceste biopolizaharide sunt utilizate pentru a mări consistența și vâscozitatea produselor, fără a forma neapărat geluri. Ele sunt esențiale în sosuri, băuturi nutritive, creme farmaceutice sau produse cosmetice, deoarece conferă textură, stabilitate și o senzație plăcută la consum sau aplicare. Exemple: xantanul, guma de guar, guma arabică, carboximetilceluloza.

- **Agenți de gelificare**

Acești compuși formează geluri tridimensionale prin procese precum interacțiuni ionice, legături de hidrogen sau modificări termice. Gelificarea este importantă în produse precum jeleurile, deserturile, gelurile farmaceutice sau sistemele controlate de eliberare a medicamentelor. Exemple: agar, alginat, carragenan, pectine.

- **Polizaharide cu aplicații specifice**

Această categorie cuprinde biopolizaharide utilizate pentru proprietăți foarte particulare, care nu se încadrează strict în funcțiile clasice de îngroșare sau gelificare. Dextranul este un exemplu reprezentativ: are utilizări medicale ca înlocuitor de plasmă sau agent antitrombotic, precum și aplicații tehnice în cromatografie și biotehnologie. Alte polizaharide similare pot avea roluri în biomedicină, inginerie tisulară sau ca excipienți specializați.

- **Substraturi pentru prepararea glucidelor rare**

Unele biopolizaharide pot fi utilizate ca materii prime pentru obținerea glucidelor rare – zaharuri cu utilizări nutriționale, terapeutice sau tehnologice, precum izomaltuloza, tagatoza sau alte monozaharide cu indice glicemic redus. Prin hidroliză enzimatică sau procese biotehnologice, biopolizaharidele sunt descompuse în unități monomerice valoroase, care pot fi folosite în industria alimentară sau farmaceutică.

2.3. Polizaharide microbiene

Polizaharidele microbiene sunt biopolimeri produși de microorganisme și reprezintă o categorie importantă de substanțe cu aplicații industriale, alimentare și farmaceutice. Acestea pot fi clasificate în funcție de localizarea lor în raport cu celula și de rolul biologic pe care îl îndeplinesc în mai multe categorii după cum urmează (Delgado și Masuelli, 2019):

Polizaharide intracelulare

Sunt depozitate în interiorul celulei, unde funcționează ca substanțe de rezervă energetică. Un exemplu caracteristic este glicogenul microbial. Deși sunt importante din punct de vedere biologic, ele nu au relevanță industrială deoarece extracția este dificilă, costisitoare și neeconomică.

Polizaharide structurale

Sunt componente ale peretelui celular sau ale altor structuri celulare, contribuind la menținerea formei și integrității microorganismului (peptidoglicanul bacterian, chitina și diverși glucani ai fungilor). Deși sunt esențiale pentru funcția celulară, nu sunt exploatate comercial.

Polizaharide extracelulare

Acest grup include polizaharidele sintetizate la nivel celular și transferate în afara membranei, unde pot exista sub două forme:

a) Polizaharide capsulare (CPS)

Acestea formează un strat aderent la suprafața celulei, având rol protector în fața factorilor de mediu. Sunt strâns legate de biomasă, separarea lor este foarte dificilă, necesitând procese complicate de ruptură celulară. Nu au importanță comercială, deși pot avea proprietăți interesante.

b) Exopolizaharide (EPS)

EPS sunt secretate liber în mediul de cultură, unde se acumulează sub formă de polimeri solubili sau gelifianți. Acest tip de polizaharide are cea mai mare importanță industrială, deoarece: se izolează și purifică ușor (prin precipitare cu alcool, filtrare, centrifugare). Pot fi produse în cantități mari prin fermentație controlată. Au proprietăți reologice valoroase.

Principalele tipuri de biopolizaharide microbiene, localizarea și valoarea biotehnologică sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabel 1. Categorii de polizaharide microbiene

Categorie	Localizare	Rol biologic	Organisme producătoare	Exemple de polizaharide	Aplicații / Importanță industrială
Polizaharide intracelulare	În interiorul celulei	Rezervă energetică, stocare glucide	Bacterii, drojdii, fungi	Glicogen microbial	Fără importanță industrială (dificil de extras, neeconomic)
Polizaharide structurale	Peretele celular sau structuri celulare	Stabilitatea și forma celulei, protecție	Bacterii, fungi, drojdii	Peptidoglican, chitina, β -glucani	Fără importanță industrială (rol biologic, nu tehnologic)
Polizaharide capsulare (CPS)	Strâns atașate de suprafața celulei (capsulă)	Protecție împotriva desicării, fagocitozei, factorilor de stres	Bacterii (ex. <i>Klebsiella</i> , <i>Streptococcus</i>)	Diferite heteropolizaharide capsulare	Importanță redusă – greu de separat din biomasă, nerecomandate industrial
Exopolizaharide (EPS)	Secretate în mediul de cultură	Formare biofilme, protecție, aderență	Bacterii, drojdii, fungi	Dextran, xantan, gellan, wellan, curdlan, pullulan, levan, acid hialuronic microbial	Cea mai mare importanță industrială – agenți de îngroșare, gelificare, stabilizare, utilizări medicale, farmaceutice și alimentare

Polizaharidele microbiene sunt sintetizate de diverse microorganisme dintre care amintim:

- bacterii (sursa principală: *Leuconostoc*, *Xanthomonas*, *Sphingomonas* etc.),
- drojdii (produc manani, glucani),
- fungi (produc chitine, β -glucani, glucani de perete celular).

Microorganismele reprezintă cea mai valoroasă sursă industrială deoarece pot fi cultivate în condiții controlate, sunt independente de climă și permit obținerea unor biopolimeri cu structuri foarte variate și proprietăți funcționale unice.

EPS microbiene pot fi homopolizaharide, majoritatea fiind neutre din punct de vedere electric, dar pot fi și heteropolizaharide, majoritatea fiind polianionice, datorită acizilor uronici și esterilor acidului succinic. Au mare aplicabilitate biotehnologică, există deja o piață bine dezvoltată, cum este cazul xantanului produs de *Xanthomonas campestris*. EPS produse de drojdii sunt similare cu cele microbiene. Dintre cele mai cunoscute EPS amintim: dextranul, xantanul, gellanul, wellanul, curdlanul și multe altele ilustrate în Tabelul 2.

Tabel 2. *Principalele exopolizaharide microbiene*

EPS	Producător microbial	Tip polizaharid	Proprietăți reologice / fizice	Aplicații
Dextran	<i>Leuconostoc mesenteroides</i>	Homopolizaharid (glucoză, legături α -1,6)	Vâscozitate ridicată, solubil în apă	Medicină (înlocuitor plasmă), cromatografie, stabilizator
Xantan	<i>Xanthomonas campestris</i>	Heteropolizaharid	Stabilitate excelentă la pH variat, săruri, temperatură	Alimentar (E415), îngroșare, stabilizare suspensii
Gellan	<i>Sphingomonas elodea</i>	Heteropolizaharid	Formează geluri ferme, transparente	Gelificare în alimentație, microbiologie, gastronomie moleculară
Wellan	<i>Sphingomonas spp.</i>	Heteropolizaharid	Geluri foarte stabile, rezistente la ionii divalenți	Aplicații tehnice, construcții, tratări ape
Curdlan	<i>Alcaligenes faecalis</i> , alte bacterii Gram-negative	β -1,3-glukan	Formează geluri termostabile (gel elastic la 60–80°C, gel rigid la >80°C)	Alimente, biomateriale, medicină
Pullulan	<i>Aureobasidium pullulans</i>	Polizaharid liniar (maltotrioză)	Filme transparente, comestibile	Ambalaje biodegradabile, capsule farmaceutice
Levan	<i>Zymomonas mobilis</i> , <i>Bacillus subtilis</i>	Fructan (legături β -2,6)	Capacitate de formare fibrilară, solubilitate ridicată	Cosmetică, industria alimentară, material polimeric
Acid hialuronic microbial	<i>Streptococcus zooepidemicus</i>	Polizaharid anionic (N-acetilglucozamină + acid glucuronic)	Hidrogeluri elastice, biocompatibilitate	Medicină, dermatocosmetică, implanturi

Rolurile probabile ale EPS în natură

EPS au o multitudine de roluri printre care amintim: asigurarea unui microclimat în jurul celulelor prin care nutrienții pot difuza; evitarea recunoașterii patogenilor de către gazdă (EPS nu au proprietăți antigenice); restricționarea pătrunderii O₂ la celule, la bacteriile fixatoare de azot *Rhizobium*, *Azotobacter*, nitrogenaza este foarte sensibilă la O₂. La bacteriile patogene pentru plante ex. *Pseudomonas solanacearum*, care atacă vasele conducătoare lemnoase, secreția EPS blochează vasele conducătoare ceea ce duce la moartea plantei.

Avantajele gumelor microbiene

Principalele avantaje ale gumelor microbiene sunt: producerea și recoltarea sunt mai ușoare decât de la plante; producția nu este afectată sezonier; probleme etice și economice legate de plantele care sunt utilizate ca hrană; proprietățile gumelor microbiene sunt diferite, uneori net superioare; vâscozitatea gumelor microbiene nu este semnificativ afectată de unii compuși chimici (acizi, baze, săruri); prezintă compatibilitate și chiar sinergie față de alți compuși similari, în limite mari de temperatură, pH, săruri; au proprietăți pseudoplastice mai mari decât alte tipuri de polizaharide (modificarea vâscozității în anumite condiții).

În continuare sunt prezentate cele mai importante dintre gumele microbiene, alături de originea lor, proprietățile esențiale și principalele aplicații industriale (Shanmugam și Abirami, 2019).

Principalele biopolizaharide utilizate industrial

Xantanul

Este un polizaharid produs de *Xantomonas campestris*, compus din D-glucoză, D-manoză și D-acid glucuronic în raport de 3:3:2. Este stabil în reacție cu acizi, baze, solubil în apă, realizează dispersie pseudoplastică în apă. La concentrații mici, crește semnificativ vâscozitatea mediului, care nu se modifică semnificativ la temperatură. Nu are gust, iar mirosul este ușor. Se poate utiliza în amestec cu alți compuși.

Se produce industrial prin fermentație, din glucide simple (glucoză, zaharoză) sau galactoză (tulpini modificate genetic).

În industria alimentară se utilizează ca emulsifiant, în dressinguri pentru salate, înghețate, băuturi, produse ce nu conțin substitut de ouă, în produse de panificație fără gluten (agent de îngroșare).

În cosmetică se utilizează ca agent de îngroșare în pasta de dinți, pentru emulsionarea produselor cu două faze (apă-ulei);

În ingineria tisulară se utilizează la devoltarea unor hidrogeluri sau țesuturi tridimensionale.

În industria extractivă este utilizat pentru mobilizarea țiteiului sau a particulelor solide din zăcăminte (Chaturvedi și colab., 2021).

Pullulanul

Este un polimer polizaharidic format din unități de maltotrioză, produs de fungi cum este *Aureobasidium pullulans* din amidon, având rol în rezistența la deshidratare și protecție. Este solubil în apă, formează geluri. Nu are gust, se folosește în multe produse de igienă orală (ex. apă de gură Listerine). Are proprietăți elastice și antistatice. Nu este toxic și nici imunogen, carcinogen sau mutagen, se poate utiliza în medicină: livrare medicamente la țintă, inginerie tisulară, chaperoane moleculare, înlocuitor de plasmă sangvină.

Se utilizează în producerea filmelor rezistente la oxigen (mai rezistent decât filmele de celofan sau propilenă) care sunt și biodegradabile. De asemenea, se folosește la filme de protecție pentru fructe și legume. Se utilizează și la confecționarea materialelor fibroase, filmelor sau materialelor de împachetare.

În industria alimentară este utilizat la preparate snack food în Japonia, icre artificiale, pudră de brânză. Este digerat încet de către om (Aquinas și colab., 2024).

Curdlanul (coagulan)

Este un polimer de glucoză, insolubil în apă. La temperatură crescută coagulează, de unde provine și denumirea de curdlan (coagulan). Este produs de *Agrobacterium* sp. Nu este toxic sau carcinogen.

Este utilizat ca aditiv alimentar, gelifiant, agent de îngroșare; imobilizarea enzimelor, în general în Japonia, dar nu în SUA și UE.

Se poate utiliza și în construcții și în industria farmaceutică (Al-Rmedh și colab., 2023).

Scleroglucanul

Este un homopolimer de glucoză, produs de *Sclerotium glucanicum*. Este vâscos și are proprietăți pseudoplastice, dar nu formează geluri. Este similar cu xantanul și se utilizează în recuperarea țiteiului. Este comparabil cu surfactanții cationici. Se utilizează pentru glazuri ceramice, vopseluri pe vază de latex și cerneluri pentru imprimante.

În industria alimentară este utilizat ca agent de stabilizare în gemuri, marmelade, supe, produse înghețate, lactate, mai ales cele cu calorii reduce.

În industria farmaceutică se utilizează ca înveliș pentru tablete, soluții oftalmice, suspensii injectabile de antibiotic.

În cosmetică se utilizează în creme și loțiuni protectoare pentru față sau păr.

În agricultură este utilizat în formularea produselor fitosanitare (soluții, sprayuri) pentru a adera la frunze (Schmid și colab., 2011).

Dextranul

Este un exopolizaharid format din D-glucoză, produs de *Leuconostoc mezenoides*. Dextranul are o multitudine de aplicații industriale (Wang, 2016), însă cea mai cunoscută este utilizarea sa ca substitut al plasmei sanguine.

Prin crosslinkare se formează suporturi utilizate ca schimbători de ioni pentru purificarea proteinelor.

Un produs pe bază de Dextran-Fe este utilizat pentru tratarea anemiei purceilor după naștere.

Alginatul

Este un polimer anionic natural obținut din alge brune, dar și de bacterii din sol. Este utilizat în aplicații biomedicale datorită biocompatibilității, toxicității reduce. Are un preț de cost redus, capacitate de gelificare medie prin adăugarea cationilor bivalenți, ca de exemplu, calciul.

Este componentul de bază al biofilmului realizat de *Pseudomonas aeruginosa* (ex. în fibroza cistică-focar de infecție rezistent la antibiotice).

În industria farmaceutică se utilizează în medicamente, în stomatologie pentru realizarea amprentelor, protezelor, cure de slăbire (pentru că se hidratează puternic), pansamente pentru răni.

În industria textilă este utilizat ca agent de îngroșare a soluțiilor coloranților (pot fi ușor spălați spre deosebire de cei pe bază de amidon).

În industria alimentară se utilizează ca agent de îngroșare în băuturi, înghețate, agent de gelificare pentru jeleuri.

În industria cosmetică se utilizează ca agent de stabilizare în șampoane, creme, măști, loțiuni (Abka-Khajouei și colab., 2022).

Gellanul

Este un polimer format din 1 moleculă de ramnoză + 1 moleculă de acid glucuronic + 2 molecule de glucoză, sintetizat de bacteria *Sphingomonas paucimobilis*. Este un agent gelifiant, se produc geluri transparente, fragile. Se utilizează în biotehnologiile vegetale și microbiene, ca gelifiant al mediilor de cultură (gelrit, phytogel). Formează geluri reversibile la încălzire-răcire, se utilizează în concentrații mai mici decât agarul sau xantanul. Aplicațiile sale sunt multiple în diferite domenii industriale (Dev și colab., 2022).

În industria alimentară se folosește ca stabilizator în gemuri, jeleuri, glazuri, produse înghețate.

În cosmetică este utilizat în paste de dinți, geluri deodorante.

În industria farmaceutică se utilizează pentru formularea unor soluții oftalmice.

Levanul

Este un homopolizaharid format din fructoză, produs de către *Zymomonas mobilis*.

În industria farmaceutică se utilizează pentru formularea medicamentelor, vector de transport, prebiotic, hipocolesterolemiant, dar are și diferite aplicații în alte domenii industriale (Srikanth și colab., 2015).

În industria alimentară este utilizat ca stabilizator, dispersant.

În diferite domenii industriale se utilizează ca surfactant.

În cosmetică este adăugat în creme, pentru proprietățile sale hidratante, regenerante, antiinflamatoare.

Acidul hialuronic

Este un polimer liniar format din unități repetitive de acid glucuronic și N-acetilglucosamină, la vertebrate (piele, umoarea vitroasă, cordon ombilical) și bacterii (stafilococi și streptococi). Este foarte hidrofil și are vâscozitate mare. Formează polizaharide gelatinoase rigide.

Industrial se obține prin fermentație cu *Streptococcus epizooticus*, sau cu *E. coli*, *Bacillus subtilis*, *Agrobacterium sp.* recombinat. Greutatea moleculară a acidului hialuronic este controlată prin temperatură, la 28 °C se obține polimerul cu cea mai mare greutate moleculară.

Este utilizat în cosmetică datorită proprietăților hidratante.

În medicină se utilizează în chirurgia oculară, a urechii, sau ortopedie, vindecarea leziunilor, dar și ca antiadeziv în pansamente (Salwowska și colab., 2016).

Welanul

Este un biopolimer produs de *Alcaligenes sp.* dar industrial se produce cu *Sphingomonas*. Este un compus anionic, foarte stabil la temperatură care menține vâscozitatea la temperaturi crescute. Se utilizează ca etanșant pentru anvelope, învelișuri turnate, fluide de dezghețare, mediu de suspensie pentru pigmenți. Este un bun agent de îngroșare la temperaturi mari (Kaur și colab., 2014).

Zooglanul

Este un polizaharid anionic cu greutate moleculară foarte mare. Se obține prin fermentație cu *Zoogloea ramigera* cultivată pe zer. Se utilizează ca agent de îngroșare, suspendare, stabilizare, legare, ca lubrifiant, în produse alimentare și nealimentare.

De asemenea, se utilizează în epurarea apelor, materiale pentru forarea puțurilor, materiale de construcții, pelicule pentru întreținerea suprafețelor.

Este utilizat și în cosmetică, industria farmaceutică, sau ca agent de curățare (Sharma și colab., 2024).

2.4. Biopolimeri din ciuperci

Sunt exopolizaharide cu proprietăți deosebite. Unele au proprietăți antitumorale: ex. Lentinan (*Lentinus edodes*), Schizophyllan (*Schizophyllum commune*), Krestin (*Coriolus versicolor*). Culturile submerse au avantajul că se produce mai mult miceliu și este redus riscul de infecție, dar se încearcă și cultivarea pe suport solid (Wang și colab., 2022)

2.5. Exopolizaharide din Archaea

S-au identificat în diferite grupe, dar în principal în halofile (*Haloferax*, *Haloarcula*, *Halococcus*, *Natronococcus*, *Halobacterium*) și termofile (*Thermococcus* și *Sulpholobus*) care

secretă glicogen sau manan. *Archaeoglobus fulgidus* și *Thermococcus litoralis* secretă EPS în structura biofilmelor. Majoritatea acestor microorganisme produc cantități mari de EPS în faza staționară (Poli și colab., 2011).

2.6. Biopolizaharide din alge, plante

Amidonul

Este un polimer format din două tipuri de lanțuri polimerice: amiloza și amilopectina. Amiloza are o structură liniară cu legături glicozodice $\alpha 1-4$, pe când amilopectina prezintă structură ramificată cu legături glicozidice $\alpha 1-4$ și $\alpha 1-6$.

Amidonul este stocat în granule cu formă și dimensiuni variabile în funcție de specie, cele mai mari sunt la cartoful alb, cele mai mici la orez.

Fiind solubil în apă, are aplicabilitatea redusă pentru confecționarea diferitelor produse, de aceea se amestecă cu diverși biopolimeri termoplastici, pentru obținerea amidonului biotermoplastic. Agenți de plasticizare pentru amidon sunt poliglicolii, amidele, aminele.

Amidonul termoplastic se utilizează ca spumă pentru umplere, componente turnate, mulaje, înlocuitor al polistirenului expandat.

Pentru îmbunătățirea proprietăților amidonului se realizează graft-copolimerizarea, care constă în copolimerizarea polimerilor termoplastici pe o grefă de amidon (legături covalente). Acest proces asigură asocierea strânsă a copolimerilor și împiedică separarea celor două faze. Un exemplu în acest sens este copolimerizarea pe amidon a polimerilor vinilacetat și metilacrilat pentru obținerea polivinil alcoolului care este biodegradabil (este degradat de către bacterii), polivinil acetatul nefiind biodegradabil.

De asemenea, pentru îmbunătățirea proprietăților amidonului se realizează blenduirea acestuia, ceea ce presupune amestecarea în diverse compoziții. Astfel, blenduirea se realizează pentru reducerea hidrofiliei. În acest sens amidonul se amestecă cu polimeri sintetici hidrofobi (polietilenă, polipropilenă). Din amestecul obținut doar amidonul este biodegradabil, deci nu tot produsul care este confecționat din materialul respectiv. Blendurile de amidon se folosesc pentru pungă și alte produse de bază. Amestecarea cu compuși hidrofobi biodegradabili (policaprolactonă, acetat de celuloză) se realizează pentru producerea de spume, agenți de turnare prin injecție, filme suflate.

Amidonul poate fi modificat și chimic pentru a se îmbunătăți proprietățile sale. De asemenea, se pot realiza modificări de suprafață a granulelor intacte de amidon. Există și ale metode de creștere a termostabilității și de reducere a hidrofiliei, pentru produse rezistente la apă, dar sunt mai scumpe. Cea mai comună modificare chimică este esterificarea cu acizi organici. Astfel, s-au obținut diverse filme flexibile prin această metodă (Diyana și colab., 2021).

Carageenanul

Există de fapt o mare varietate de carrageenan, reprezentând o familie de polizaharid sulfati cu structură liniară, extrași din alge roșii comestibile. Aceste varietăți de carrageenan sunt diferite prin numărul de grupări sulfat (κ -1 grupare; ι -2 grupări, λ -3 grupări). Se comercializează ca mixtură de κ - ι - λ carrageenan.

Sunt larg utilizați în industria alimentară ca agenți de gelificare, îngroșare, stabilizare. În industria lactatelor, mezelurilor sunt utilizați pentru legarea proteinelor. Reprezintă alternativa vegetariană/vegană a gelatinei (Shafie și colab., 2022).

Există studii care îl menționează ca produs nesănătos pentru că nu se cunosc produșii de degradare în urma digestiei.

Guma de Guar-guaran

Este un exopolizaharid compus din galactoză și manoză extras din semințele de guar (*Cyamopsis tetragonolobus* din India), solubil în apă. Este foarte vâscos în soluție apoasă dar nu se autogelifică, doar în prezența boraxului sau calciului, acizii și bazele hidrolizează gelul. Are diferite utilizări în foarte multe domenii industriale (Madni și colab., 2021).

În alimentație se utilizează în produse de panificație fără gluten, sau ca agent de îngroșare în lactate, brânzeturi, șerbeturi, înghețată, mezeluri, sosuri, dressinguri pentru salate.

În medicină se utilizează în suplimente pentru reducerea colesterolului, glicemiei, în cure de slăbire (pentru că produce suprasaturație), laxative.

În cosmetică este utilizat ca agent de îngroșare în pasta de dinți, conditioner în șampon.

Este utilizat la producerea hârtiei, pentru obținerea unei hârtii cu densitate adecvată pentru printare.

De asemenea, se utilizează la producerea explozibililor, ca agenți rezistenți la apă pentru amestecarea cu nitroglicerina, nitrat de amoniu.

Chitina

Este un polimer de N-acetilglucozamină cu lanț lung. Este componentul principal al pretelui celular al fungilor, exoscheletului artropodelor (crustacee și insecte), al radulei moluștelor, solzilor peștilor și tegumentului amfibienilor. Structura este similară cu cea a celulozei, formează nanofibrile cristaline. În formă pură este translucidă, flexibilă, rezistentă și destul de dură. Omul poate degrada chitina (are chitinază), dar în unele situații poate provoca reacții alergice.

În agricultură, chitina este utilizată ca elictor pentru a stimula răspunsul de apărare al plantelor la patogeni, sau ca fertilizator.

În industria alimentară se utilizează pentru producerea de filme comestibile, agenți de îngroșare, stabilizare, emulsionare.

În industria hârtiei este utilizată ca agent de îngroșare (Berezina, 2016).

Chitosanul

Este un polimer liniar compus din chitină deacetilată (deacetilarea crește solubilitatea).

În agricultură este utilizat pentru tratarea semințelor, biopesticide.

În vinificație se folosește ca agent de amendare prevenind alterarea.

În industrie este folosit în compoziția vopselurilor poliuretane, prevenind deteriorarea produselor, nanomaterialelor, adezivilor.

În medicină se utilizează la bandaje pentru răni, agenți antibacterieni, vectorizare și eliberare a medicamentelor prin tegumente, hemostatic, cure de slăbire. De asemenea, se utilizează pentru producerea materialelor bioinspirate (similare cu carapacea creveților, aripile insectelor) pentru confecționarea obiectelor de larg consum bioprintate. Este materie primă pentru bioplastic, nu concurează cu amidonul care este sursă de hrană (Morin-Crini și colab., 2019).

Capitolul 3

Biosurfactanți și bioemulgatori

Surfactanții și biosurfactanții reprezintă substanțe esențiale în numeroase aplicații industriale și de uz casnic, datorită capacității lor de a reduce tensiunea superficială dintre două faze – fie ele lichid–lichid, lichid–gaz sau lichid–solid. Aceste molecule amfipatice, care conțin atât grupări hidrofile, cât și hidrofobe, sunt utilizate pe scară largă în produse de curățenie generală și personală, precum detergenți, săpunuri, șampoane și soluții pentru spălat vase. Utilizarea lor se extinde și în domenii precum industria textilă, tratarea apelor menajere sau sectorul minier și extractiv. Deși surfactanții clasici sunt obținuți în mare parte din derivați petrolieri și prezintă probleme de toxicitate și degradare redusă în mediu, în ultimii ani se remarcă o tranziție tot mai accentuată către alternative sustenabile – biosurfactanții. Tot mai multe companii importante, precum BASF-Cognis, Ecover, Urumqi Unite, Saraya sau MG Intobio, au integrat deja aceste soluții ecologice în portofoliile lor de produse.

3.1. Avantajele și dezavantajele utilizării biosurfactanților și bioemulgatorilor

Biosurfactanții și bioemulgatorii prezintă o serie de avantaje importante care îi fac tot mai atractivi ca alternativă la surfactanții pe bază de petrol. Fiind sintetizați de celule vii – în principal microorganisme – aceștia sunt, în mod natural, netoxici și complet biodegradabili. Producția lor poate fi realizată la scară largă și, în plus, se pot folosi diverse tipuri de deșeuri sau materii prime regenerabile, precum porumbul, trestia și sfecla de zahăr, sau uleiurile vegetale. Datorită diversității lor structurale și a varietății de surse biologice, biosurfactanții oferă o gamă largă de aplicații și se remarcă prin selectivitate și eficiență chiar și în condiții extreme. Biocompatibilitatea și digerabilitatea îi recomandă pentru utilizări în industria alimentară, cosmetică și farmaceutică, iar rolul lor în protecția mediului devine din ce în ce mai valoros. Fiind molecule amfifilice, produse la suprafața celulei sau excretate în mediul de cultură, aceștia pot acționa atât ca surfactanți, cât și ca emulgatori, oferind o soluție durabilă și eficientă pentru înlocuirea compușilor proveniți din resurse petroliere.

În ciuda numeroaselor beneficii, biosurfactanții și bioemulgatorii prezintă și câteva limitări care pot limita utilizarea lor la scară industrială. Producția pe scară largă rămâne o provocare, în principal din cauza costurilor ridicate și a faptului că tulpinile microbiene cu randament mare sunt rare și necesită condiții de cultivare complexe. Atunci când microorganismele producătoare nu pot fi crescute eficient pe substraturi ieftine, precum deșeurile agricole sau industriale, costul de producție crește semnificativ. În plus, mecanismele de reglare a sintezei biosurfactanților nu sunt încă pe deplin înțelese, ceea ce face dificilă optimizarea procesului. Îmbunătățirea producției este complicată și de probleme tehnice, precum formarea excesivă de spumă, care poate duce la imobilizarea celulelor. Nu în ultimul rând, procesul tehnologic implică numeroase etape, ceea ce îl poate face mai puțin eficient și mai costisitor comparativ cu producția surfactanților convenționali (Sharma și colab., 2023).

3.2. Structura și clasificarea biosurfactanților și bioemulgatorilor

Structura biosurfactanților este definită de caracterul lor amfifilic, fiind alcătuită din două regiuni distincte, fiecare cu roluri specifice în comportamentul lor la interfața dintre faze (Fig. 14):

Componenta hidrofilă (polară): Această parte a moleculei este solubilă în apă și poate avea o natură chimică variată. De regulă, include grupări acide, precum acidul carboxilic, sau structuri peptidice care pot fi încărcate pozitiv (cationice) ori negativ (anionice), în funcție de aminoacizii prezenți, aceste grupări polare permit moleculei să interacționeze puternic cu mediile apoase, conferindu-i capacitatea de a se orienta către faza hidrofilă în timpul formării micelilor sau al stabilizării emulsiei.

Componenta hidrofobă (nepolară): Partea hidrofobă este orientată spre fazele organice sau spre suprafețele nepolare și este constituită de obicei din lanțuri de acizi grași, care pot fi saturați, sau nesaturați. Lungimea și gradul de saturare al acestor lanțuri influențează proprietățile finale ale biosurfactantului, precum solubilitatea, stabilitatea termică sau capacitatea de a reduce tensiunea superficială. Această regiune facilitează interacțiunea cu uleiurile, lipidele sau alte molecule hidrofobe, fiind esențială pentru formarea structurii de micelă și pentru funcțiile de emulsionare.

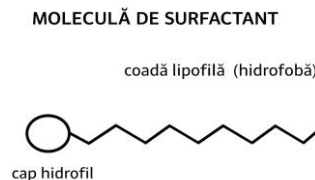


Figura 14. Structura chimică a biosurfactanților

Împreună, aceste două părți conferă biosurfactanților abilitatea de a se autoorganiza la nivelul interfețelor sau suprafețelor. Capetele hidrofobe se organizează în jurul particulelor și le dislocă de la nivelul suprafețelor, în timp ce coada hidrofilă, fiind orientată către apă, este captată de flux și îndepărtează particulele (murdăria). De asemenea, biosurfactanții au capacitatea de a stabili amestecuri altfel imiscibile, ceea ce îi face extrem de utili în numeroase aplicații industriale și biologice (Lang și Wagner, 2017). Modul de acțiune al biosurfactanților este ilustrat în Fig. 15 și Fig. 16.

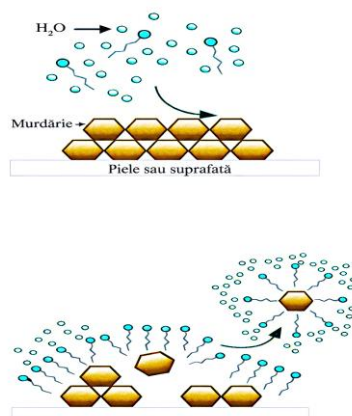


Figura 15. Modul de acțiune al biosurfactanților

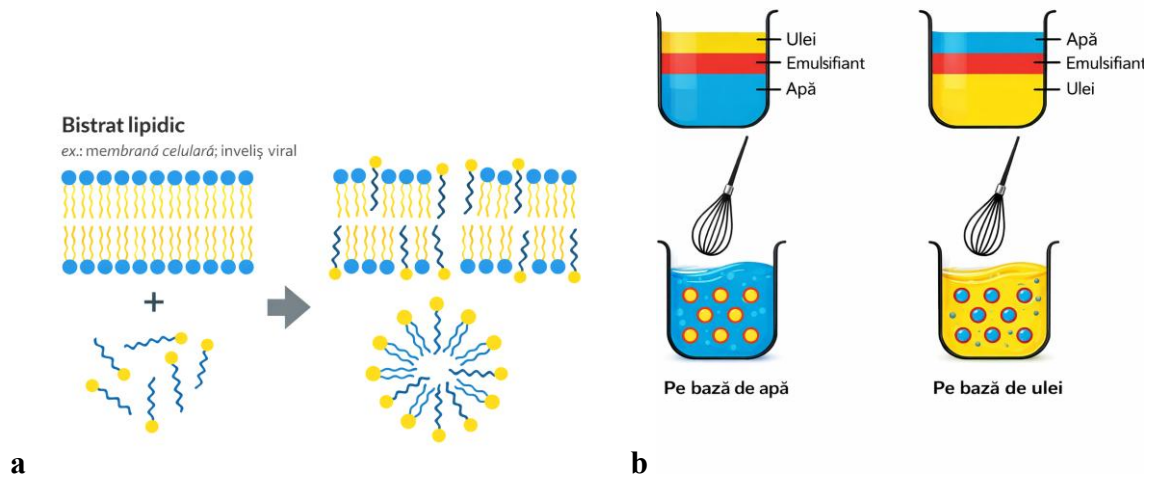


Figura 16. Modalități de solubilizare cu ajutorul biosurfactanților (modificat după Madaan și colab., 2014. *a*-membrane, *b*-soluții)

Clasificarea biosurfactanților și bioemulgatorilor

Clasificarea acestor compuși se poate face în funcție de masa moleculară, ceea ce influențează proprietățile și aplicațiile lor (Vijayakumar și Saravanan, 2015):

1. Molecule cu masă moleculară mică – Biosurfactanți

Acestea sunt molecule relativ mici, cu greutate moleculară redusă, care reduc eficient tensiunea superficială și interfacială. Datorită dimensiunii lor, ele sunt capabile să se așeze rapid la interfețe și să stabilizeze miceliile. Cele mai frecvente tipuri includ:

Lipopeptide: Molecule formate dintr-un lanț lipidic legat de un scurt lanț peptidic. Exemplele cele mai cunoscute sunt surfactinul, iturinul sau fengicinul, produse de *Bacillus* spp. Acestea au activitate puternică tensioactivă și, adesea, proprietăți antimicrobiene.

Glicolipide: Molecule compuse dintr-un lanț lipidic legat de unul sau mai mulți zaharuri. Exemple: rhamnolipide, sophorolipide sau trehalolipide. Ele sunt utilizate frecvent în curățenie, industria cosmetică și tratamentul apelor uzate.

2. Molecule cu masă moleculară mare – Bioemulgatori

Acestea sunt macromolecule sau polimeri biologici, cu greutate moleculară ridicată, care formează și stabilizează emulsii pe termen lung, mai degrabă decât să reducă tensiunea superficială. Sunt mai puțin eficienți în reducerea tensiunii superficiale comparativ cu biosurfactanții, dar oferă stabilitate excelentă a emulsiei. Exemple:

- Polizaharide microbiene (ex. emulsan, alasan)
- Proteine sau lipoproteine microbiene
- Complexe polizaharid-lipid

Principalele categorii de biosurfactanți

- **Acizi grași hidroxilați** sau crosslinkați (acizi micolici)
- **Glicolipide:** lipide trehalozice, rhamnolipide, sophorolipide
- **Lipopolizaharide**

- **Lipoproteine, lipopeptide:** lipopeptide ciclice (unele antibiotice-gramicidina), antibiotice polipeptidice (polimixina); Surfactinul produs de *B. subtilis*.
- **Fosfolipide:** produse de *Acinetobacter sp.*
- **Biosurfactanți polimerici**

Principalele diferențe între biosurfactanți și bioemulgatori sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabel 3. Diferențe între biosurfactanți și bioemulgatori

Biosurfactanți	Bioemulgatori
Greutate moleculară mică	Greutate moleculară mare
Glioclipide sau lipopentide (predomină rhamno-, trehalo-, sophoro-lipidele)	Polizagaride, lipopolizaharide, proteine, lipoproteine, sau mixturi ale acestora
Au capacitatea de a reduce tensiunea superficială și de emulsifiere	Au doar proprietăți de emulsifiere
Sunt utilizați pentru stabilizarea emulsiilor	Emulsiile rezultate nu sunt stabile

3.3. Principalele tipuri de biosurfactanți și bioemulgatori

Glicolipidele

Sunt majoritare, conțin mono-, di-, tri-, tetrazaharide (glucoză, galactoză, manoză, ramnoză, acid glucuronic) + acizi grași (aceiași din fosfolipidele membranelor microorganismelor respective).

Sophorolipidele

Conțin ca unitate de bază un dizaharid (sophoroză-dimer de glucoză). Sunt produse de drojzii (*Torulopsis*). Reduc tensiunea superficială dintre moleculele superficiale individuale. Sunt emulgatori eficienți.

Trehalolipidele

Conțin ca unitate de bază un dizaharid (trehaloză) + acizi micolici diferiți. Sunt produse de *Mycobacterium sp.*, *Rhodococcus*, *Arthrobacter*, *Nocardia*, *Corynebacterium*. Diferă între ele în funcție de acidul glicolic din structură, lungimea lanțului de carbon și gradul de nesaturare.

Rhamnolipide

Conțin 1-2 molecule de ramnoză + acid beta-hidroxicanoic. Diferitele tipuri diferă prin tulpina bacteriană producătoare, sursa de carbon și procedeul de obținere. Sunt foarte eficiente ca surfactanți, reduc tensiunea superficială cu 30-40 unități. Au capacități de emulsionare variate a unor compuși pe bază de uleiuri vegetale. Se utilizează în recuperarea unor uleiuri din diverse medii, în biodegradare și bioremediere.

Lipoproteine, lipopeptide

Dintre acestea cel mai cunoscut este Surfactinul, care este produs de *Bacillus sp.* Lizează eritrocitele mamiferelor producând sferoplaști, pe această proprietate se bazează metoda de identificare a surfactinului. Are putere mare de reducere a tensiunii superficiale, chiar la concentrații mici.

Acizii grași

Cei produși din alcani se pot utiliza ca biosurfactanți. Cei mai eficienți ca surfactanți sunt cei cu lanț de C12-C14. Proprietățile hidrofile sau lipofile depind de lungimea lanțului de carbon.

Fosfolipide

Sunt produse în special în cazul în care microorganismele care degradează hidrocarburi sunt cultivate pe mediu cu alcani. Sunt sintetizate de: *Thiobacillus thiooaxians*, *Acinetobacter*.

Biosurfactanți polimerici

Dintre aceștia cei mai cunoscuți sunt liposanul, emulsanul, biodispersanul, alasanul, mannoproteinele, complexe proteine-polizaharide.

Liposanul este produs de *Candida lipolytica* și conține 83% carbohidrați și 17% proteine.

Mannoproteinele sunt produse de *Saccharomyces cerevisiae* și conțin 44% manoză și 17% proteine.

Alasanul este un emulgator produs de *Acinetobacter radioresistens* pe medii cu hidrocarburi. Este de 2-3 ori mai activ la temperaturi peste 100 °C, la pH neutru sau alcalin. Activitatea emulsionantă a fost observată în limite largi de pH (3.3-9.2), dar cu un maxim la 5.

Microorganismele sintetizează biosurfactanți ca răspuns la mediile de cultură care conțin hidrocarburi ca sursă de carbon. Acești surfactanți, cum sunt glicolipidele sau fosfolipidele, facilitează emulsionarea hidrocarburilor și permit pătrunderea acestora în celule pentru a fi metabolizate. La specii precum *Pseudomonas aeruginosa*, biosurfactanții joacă, pe lângă rol metabolic, și un rol în motilitatea de grup, cunoscută sub denumirea de roire. Tipul și cantitatea de biosurfactanți produși depind de specia microbială, de sursele de carbon și azot, de temperatură și de nivelul de aerare. În mod obișnuit, genurile *Bacillus*, *Pseudomonas* și *Candida* sunt printre principalii producători de biosurfactanți (Vijayakumar și Saravanan, 2015).

3.4. Producerea comercială a biosurfactanților

Microorganismele producătoare de biosurfactanți pot fi identificate prin mai multe teste preliminare, cum ar fi hemoliza, capacitatea de a adera la hidrocarburi și abilitatea de a emulsiona uleiurile. După aceste teste, candidații selectați sunt analizați mai detaliat pentru a confirma producția efectivă de surfactanți (Ghribi și Ellouze-Chaabounim, 2011).

Producerea comercială a biosurfactanților s-a realizat cu specii de *Bacillus* sau *Flavobacterium* sp., după 24 de ore de cultură, tensiunea superficială a mediului de cultură a fost redusă considerabil. Acțiunea surfactantă a fost dată mai degrabă de fracțiunea proteică și în măsură mai mică de cea glucidică. S-au utilizat diferite uleiuri (ulei de motor) și naftalină ca materii prime și s-a observat ca biosurfactantul produs, facilitează pătrunderea naftalinei în celule. Există date referitoare la producerea de biosurfactanți cu celule de drojdii, pe mediu cu ulei vegetal. Biosurfactanții produși au proprietăți similare cu ceramidele naturale, deci pot fi utilizați în cosmetică și medicină, pentru uz extern. Din păcate nu sunt la fel de competitivi ca surfactanți clasici, datorită producției reduse și prețului de cost ridicat.

Surse de materii prime pentru biosurfactanți

Pentru a reduce prețul de cost se utilizează diverse materii prime mai ieftine cum sunt substraturile amidonoase, reziduurile vegetale agricole, uleiurile vegetale sau resturi bogate în uleiuri, efluenții de la morile pentru măslină, zerul, resturile vegetale de la distilării, grăsimile animale, melasele.

Cele mai bune rezultate s-au obținut cu *Pseudomonas aeruginosa*, pe mediu cu turte rezultate din extragerea uleiului de arahide.

Producerea economică a biosurfactanților este o provocare, prețul de cost este mare. De exemplu, surfactinul (puritate 98%) produs de Sigma costă 153\$/10 mg.

Factorii cheie în producerea pe scară largă a biosurfactanților cu preț de cost redus sunt:

- Costul substratului: alegerea organismului care ar putea crește pe substraturi ieftine, eventual deșeuri.
- Costul purificării deoarece se obține un mix de produși: dezvoltarea unor procese eficiente, recuperarea adecvată a produsului, limitarea pierderilor.
- Costuri generate de creșterea producției: selecție de mutații superproducători, eventual organisme recombinante.
- Costuri asociate îndepărtării spumei produse inevitabil.

3.5. Utilizarea biosurfactanților și bioemulgatorilor

Utilizarea biosurfactanților și bioemulgatorilor se bazează pe proprietățile lor amfilice, care le permit să interacționeze cu faze polare și nepolare simultan, oferind multiple aplicații (Shoeb și colab., 2013):

- Emulsionare și deemulsionare: stabilizează emulsii între două faze imiscibile (ex. apă și ulei) și pot facilita separarea acestora, fiind utili în procese industriale sau tratarea apelor uzate.
- Împrăștiere și penetrare a altor substanțe: facilitează dispersia uniformă și penetrarea substanțelor în materiale poroase, fiind utilizați în agricultură și industria farmaceutică.
- Solubilizarea și dispersia solidelor: permit dispersia solidelor insolubile în medii apoase, prevenind aglomerarea și stabilizând suspensiile, cu aplicații în industria alimentară, cosmetică și chimică.
- Aerare, spumare și despumare: pot genera spumă stabilă sau reduce spumarea în procese unde aceasta este nedorită, cum ar fi fermentațiile sau tratarea apelor.
- Activitate detergentă: emulsionază grăsimile și solubilizează murdăria, fiind eficienți în detergenți și produse de curățenie ecologice.
- Efect antistatic: reduc acumularea de sarcini electrice pe suprafețe, fiind folosiți la textile și echipamente electronice.
- Activitate anticorozivă: formează un strat protector pe suprafețele metalice, prevenind reacțiile chimice nedorite și coroziunea.

Utilizarea biosurfactanților în bioremediere

Biosurfactanții joacă un rol important în bioremedierea mediului, datorită capacității lor de a reduce tensiunea superficială, ceea ce permite microorganismelor să internalizeze și să metabolizeze hidrocarburi. Ei pot fi utilizați pentru remedierea solurilor contaminate nu doar cu hidrocarburi, ci și cu metale grele sau pesticide, având avantajul că nu sunt toxici.

În general, se folosesc pseudomonade, capabile să metabolizeze hidrocarburi și să producă în special rhamnolipide. Totodată, există date că și drojdiile pot sintetiza biosurfactanți. Exemple de microorganisme utilizate și aplicațiile lor includ: *Azotobacter vinelandii* – bioremedierea solurilor contaminate cu petrol; *Candida utilis* – în industria alimentară, pentru îndepărtarea uleiului de canola din efluenții industriali; *Trichosporon mycotoxinivorans* – emulsionarea substraturilor hidrofobe rezultate din industria lactată; *Microbacterium* sp. – izolat din mangrove, utilizat pentru eliminarea Cd și Zn din reziduuri industriale; *Bacillus* sp. – produce glicolipopeptide utilizate

pentru emulsifierea pesticidelor organofosforice hidrofobe. În Fig. 17 este ilustrată modalitatea de utilizare a biosurfactanților în bioremedierea solurilor poluate cu hidrocarburi.

Aceste exemple ilustrează diversitatea biosurfactanților și potențialul lor larg în protecția mediului și în aplicații industriale (Mulligan, 2005).

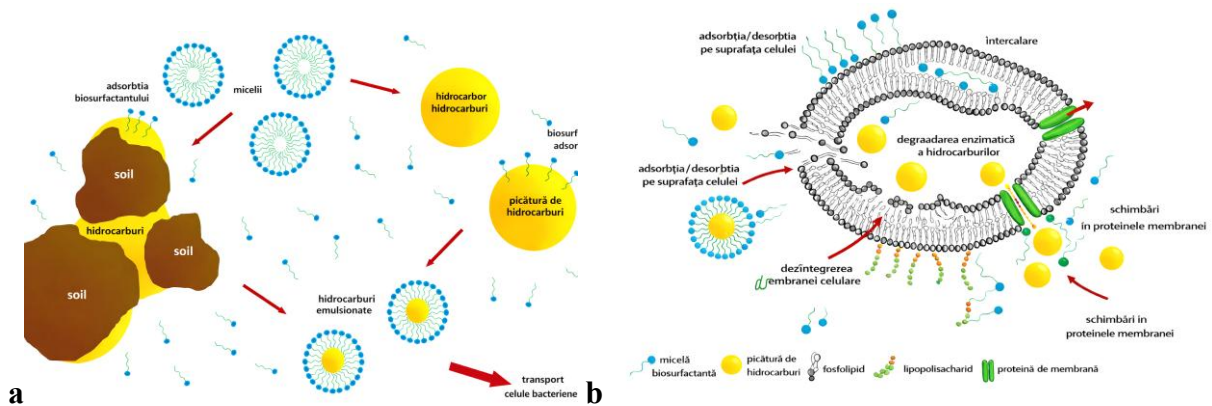


Figura 17. Modalitatea de utilizare a biosurfactanților în bioremedierea solurilor poluate cu hidrocarburi (modificat după Kaczorek și colab., 2018. a-solubilizarea hidrocarburilor cu biosurfactanți; b-internalizarea micelilor hidrocarburi-biosurfactant în celula bacteriană)

Utilizarea biosurfactanților/microorganismelor în recuperarea uleiurilor (MEOR-microbial enhanced oil recovery)

Biosurfactanții produși de microorganisme reduc tensiunea superficială la interfața ulei-rocă, facilitând astfel recuperarea țiteiului din zăcăminte greu accesibile. Microorganismele folosite sunt selectate în funcție de condițiile locale de creștere și cultivate pe medii ieftine, precum melasa, după care sunt injectate în zona de extracție pentru a mobiliza zăcămintul (Fig. 18).

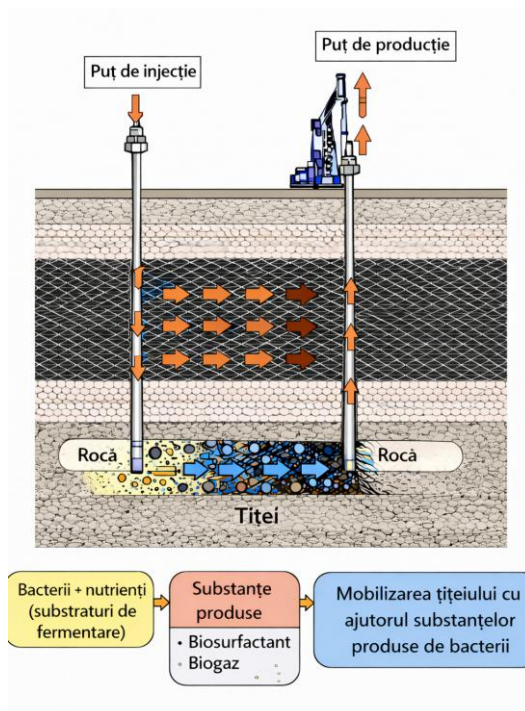


Figura 18. Schema utilizării microorganismelor producătoare de biosurfactanți în recuperarea țiteiului din zăcăminte (MEOR) (modificat după Nikolova și Gutierrez, 2020)

În prezent, aproximativ 27% din zăcămintele de petrol din SUA sunt recuperate prin MEOR.

Recuperarea poate fi realizată și exclusiv cu biosurfactanți produși industrial pe medii ieftine, fără utilizarea celulelor vii (EOR – Enhanced Oil Recovery). Aceleași principii pot fi aplicate și pentru solubilizarea sau emulsionarea altor substanțe toxice, extinzând astfel aplicabilitatea biosurfactanților în industria extractivă și protecția mediului (Geetha și colab., 2018).

Utilizarea biosurfactanților în industria alimentară

Biosurfactanții sunt folosiți pentru a îmbunătăți calitatea și proprietățile produselor alimentare, având mai multe roluri: controlează aglomerarea globulelor lipidice și contribuie la obținerea unei texturi uniforme a produselor; cresc durabilitatea învelișurilor pe bază de amidon și stabilizează produsele alimentare pe termen lung; modifică proprietățile făinurilor de grâu și ale produselor de panificație, îmbunătățind stabilitatea și textura acestora; îmbunătățesc și ajustează textura produselor pe bază de grăsimi, precum unturile sau cremele; contribuie la calitatea produselor alimentare congelate, prevenind formarea cristalelor de gheață nedorite; L-ramnoza, un component al unor biosurfactanți, este precursorul aromelor (ex. furaneol), contribuind la îmbunătățirea gustului și aromei alimentelor; în panificație și cofetărie, inclusiv la prepararea înghețatei, biosurfactanții controlează consistența, stabilizează grăsimile și susțin dezvoltarea aromei în timpul procesului de coacere; exemple specifice includ *Saccharomyces cerevisiae*, care produce manoproteine utilizate pentru stabilizarea maionezei.

Astfel, biosurfactanții contribuie atât la îmbunătățirea proprietăților funcționale ale alimentelor, cât și la creșterea siguranței și durabilității acestora (Rahaman și colab., 2023).

Acțiunea antiadezivă a biosurfactanților

Biosurfactanții împiedică atașarea microorganismelor pe suprafețele alimentelor, contribuind astfel la prevenirea alterării acestora. Studiile arată, de asemenea, că biosurfactanții pot reduce adeziunea și formarea biofilmelor pe utilajele din industria lactată, ceea ce subliniază importanța utilizării echipamentelor din inox pentru menținerea igienei și a durabilității acestora (Bhattacharya și colab., 2017).

Acțiunea antimicrobiană a biosurfactanților

Biosurfactanții pot prezenta activitate împotriva unei game variate de microorganisme, inclusiv bacterii, fungi, alge, dar și împotriva virusurilor. Exemple relevante includ:

- **Iturinul**, produs de *Bacillus subtilis*, are efect antifungic semnificativ;
- **Surfactinul** poate destabiliza anvelopa unor retrovirusuri, precum herpesvirusurile;
- **Rhamnolipidele** inhibă creșterea algelor responsabile pentru înfloririle apelor. Un amestec de rhamnolipide produs de *Pseudomonas aeruginosa* inhibă bacterii și fungi patogeni atât pentru om, cât și pentru plante;
- **Sophorolipidele** și rhamnolipidele pot inhiba dezvoltarea fungilor de pe semințele plantelor, contribuind la protecția culturilor.

Astfel, biosurfactanții au un potențial larg în aplicații antimicrobiene și de protecție a mediului.

Acțiuni asupra microorganismelor

Biosurfactanții influențează diverse procese biologice ale microorganismelor, printre care se numără: motilitatea celulară, prin facilitarea deplasării celulelor; comunicarea intercelulară,

afectând semnalizarea între celule; accesibilitatea nutrienților, prin modificarea mediului înconjurător; competiția între celule, influențând supraviețuirea și colonizarea; patogeniza, modulând capacitatea microorganismelor de a provoca boli la animale și plante.

Aceste efecte subliniază rolul complex al biosurfactanților în ecologia microbiană și în interacțiunile cu gazdele (Bhattacharya și colab., 2017).

Acțiunea antitumorală a biosurfactanților

Studiile au arătat că anumite mixturi de glicolipide extracelulare pot inhiba proliferarea celulelor promielocitice umane, implicate în leucemii. Acești biosurfactanți induc fragmentarea cromatinei, leziuni ale ADN și apoptoza celulelor maligne, contribuind astfel la reducerea tumorigenezei. De asemenea, s-a observat că pot stimula diferențierea neuronală. În plus, sophorolipidele au demonstrat activitate citotoxică semnificativă asupra culturilor de celule canceroase, subliniind potențialul lor în terapiile antitumorale (Bhattacharya și colab., 2017).

Acțiunea imunomodulatoare a biosurfactanților

Sophorolipidele au demonstrat capacitatea de a reduce mortalitatea la șoarecii de laborator cu peritonită septică, prin modularea producerii de oxid nitric (NO), a moleculelor de adeziune și a citokinelor, precum și prin scăderea nivelului de IgE. Aceste efecte evidențiază proprietățile antiinflamatoare și imunomodulatoare ale sophorolipidelor (Bhattacharya și colab., 2017).

Utilizarea biosurfactanților în cosmetică

Biosurfactanții sunt folosiți în cosmetică datorită proprietăților lor versatile: acționează ca emulsionanți, agenți de spumare, solubilizanți, agenți de hidratare și de curățare, având totodată și efecte antimicrobiene. Dintre aceștia, sophorolipidele sunt cei mai utilizați, datorită caracteristicilor lor unice, care le fac ideale pentru aplicații industriale.

Acești compuși sunt integrați în diferite tipuri de produse cosmetice, precum creme, loțiuni, geluri, paste, pudre, stickuri, sprayuri sau filme. Produsele specifice care conțin biosurfactanți includ: produse de baie (spume), repelente pentru insecte, șampoane, balsamuri, produse antimătărea și antiacnee, soluții pentru lentile de contact, vopsele de păr, deodorante, produse pentru unghii, rujuri, farduri de ochi, rimeluri, săpunuri, paste de dinți, produse pentru bărbierit, creme epilatoare, antiperspirante, produse pentru îngrijirea picioarelor, cosmetice pentru bebeluși, precum și lubrifianți și prezervative.

Astfel, biosurfactanții oferă un spectru larg de aplicații în industria cosmetică, contribuind la siguranța, eficiența și calitatea produselor (Gor și colab., 2025).

Alte aplicații industriale ale biosurfactanților

Minerit și manufactură

Biosurfactanții și bioemulgatorii sunt utilizați în diverse procese industriale, având multiple roluri: îmbunătățesc extracția metalelor din minereuri (Chernyshova și colab., 2023); facilitează solubilizarea parțială a lignitului; biodispersanții sunt folosiți în industria coloranților; acționează ca dispersanți în industria ceramicii; microorganisme termofile, izolate din medii ce conțin kerosen, au fost identificate ca producători de biosurfactanți, oferind noi posibilități pentru aplicații industriale în condiții extreme.

Aceste utilizări evidențiază potențialul biosurfactanților în optimizarea proceselor de extracție și manufactură (Akimbekov și colab., 2024).

Aplicațiile biosurfactanților în agricultură

Biosurfactanții pot acționa ca agenți de biocontrol prin diverse mecanisme, printre care: parazitism, prin care microorganismele producătoare atacă direct patogenii; antibioză, prin eliberarea de compuși care inhibă creșterea altor microorganisme; competiție, prin ocuparea resurselor și spațiului împiedicând dezvoltarea patogenilor; inducerea rezistenței sistemice și hipovirulenței, stimulând răspunsurile de apărare ale plantelor și reducând virulența agenților patogeni (Abdoli și colab., 2025).

Capitolul 4

Biofloculanți

Biofloculanții sunt substanțe care determină precipitarea unor compuși, facilitează sedimentarea coloizilor sau a altor materii celulare, separarea fazelor solid-lichid, în procesele industriale.

Majoritatea floculanților utilizați la scară industrială sunt de natură sintetică, în timp ce biofloculanții se află încă în faza de cercetare. Aceștia pot fi de natură organică sau anorganică și sunt folosiți atât în purificarea apei potabile și a apelor menajere, cât și în procese de fermentație sau în industria alimentară.

4.1. Caracteristicile floculanților

Floculanții pot fi atât cationici, cât și anionici și prezintă greutatea moleculară foarte variabile. Sunt utilizați în cazul compușilor solizi aflați în mișcare browniană continuă, care, din acest motiv, nu sedimentează spontan. Prin neutralizarea sarcinilor electrice ale particulelor, floculanții determină creșterea dimensiunii acestora, ceea ce favorizează sedimentarea și, implicit, clarificarea supernatanților. De exemplu, în cazul compușilor cu încărcătură electrică negativă se folosesc floculanți cu sarcină pozitivă, care realizează neutralizarea și flocularea coloizilor (Mohammed și Dagang, 2019). Modul de acțiune al floculanților este redat în Fig. 19.

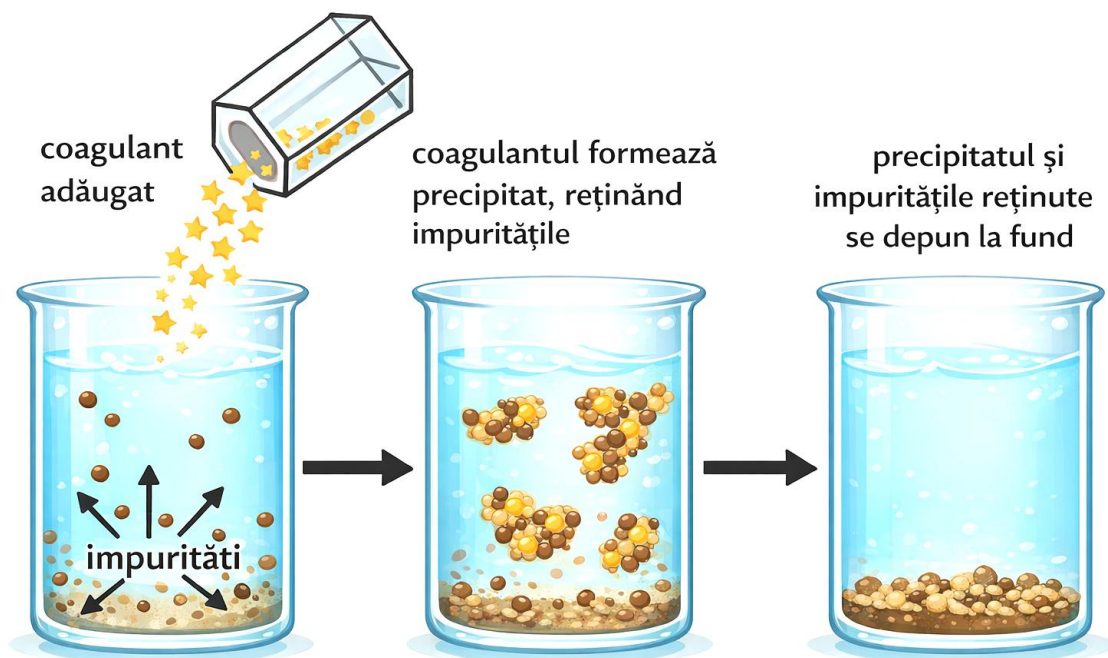


Figura 19. Modul de acțiune al floculanților (modificat după Zezulka și colab., 2024)

Există anumite îngrijorări față de floculanții chimici (sintetici). Cele mai multe preocupări sunt asociate cu impactul asupra sănătății. Majoritatea floculanților sintetici au greutatea moleculară

mari și pot fi recalcitranti în anumite faze de degradare. Monomerii de poliacrilamidă prezintă potențial carcinogen și neurotoxic atât pentru om, cât și pentru animale. În plus, acești compuși pot avea efecte negative asupra florei și faunei, iar unele studii indică faptul că floclanții pe bază de aluminiu pot fi asociați cu apariția bolii Alzheimer și a altor probleme de sănătate (Okaiyeto și colab., 2016).

Tipuri de floclanți

- **Anorganici:** policlorura de Al, sulfat de Al sau Fe
- **Organici:** poliacrilamida, polietilenimina
- **Naturali:** gelatina, chitosanul, guma de guar, amidonul, acidul alginic, biofloclanții bacterieni

4.2. Biofloclanți

Biofloclanții sunt polimeri biodegradabili cu proprietăți floclante, fiind sintetizați de microorganisme, alge și plante. Totuși, microorganismele reprezintă sursele preferate, în special bacteriile, actinomicetele și fungii, datorită capacității lor de creștere rapidă, ușurinței în separarea compușilor produși, faptului că secretă produșii extracelular și diversității mari de compuși pe care îi pot produce.

Din punct de vedere chimic, biofloclanții pot fi:

- Polizaharide
- Proteine
- Lipide
- Glicolipide
- Glicoproteine

Proprietățile biofloclanților

Biofloclanții sunt mai puțin sau deloc dăunători în comparație cu cei sintetici, fiind biodegradabili și neproducând intermediari poluanți în urma proceselor de degradare.

Biofloclanții prezintă anumite avantaje și anume: sunt netoxici pentru organismele vii și pentru mediu, se biodegradează ușor și prezintă capacități ridicate de floclare. În plus, pot fi utilizați în doze mici și au o gamă largă de aplicații.

4.3. Principalii biofloclanți naturali

Există mai mulți compuși naturali care sunt utilizați cu succes ca biofloclanți, cum sunt cei prezentați în continuare.

Amidonul

Datorită conținutului de amilopectină, acest compus este unul dintre cei mai utilizați biofloclanți pentru o gamă largă de efluenți. Au fost testați numeroși copolimeri în care amilopectina este grefată, precum alginatul de sodiu, aceștia fiind folosiți în industria hârtiei. În plus, astfel de biofloclanți au demonstrat performanțe superioare comparativ cu alți floclanți comerciali (Guo și colab., 2015).

Guma de guar

Acest compus este utilizat pe scară largă în tratarea efluenților care conțin Pb. Ionii de Pb prezenți în efluent împiedică lanțurile polimerice să se organizeze sub formă de globule, acestea rămânând predominant în structură liniară (Dwari și colab., 2019).

Guma xantanică

Este produsă de *Xanthomonas campestris*, iar procesul de obținere a fost semnificativ îmbunătățit. Biofloculantul este eficient atât în tratarea efluenților care conțin Pb, cât și a celor proveniți din fabricile de hârtie. În cazul efluenților cu Pb, prezintă o eficiență superioară comparativ cu alți floculanți comerciali, iar pentru efluenții din industria hârtiei este utilizată în combinație cu aluminiul (Loganathan și Sankaran, 2021).

Celuloza

Este sintetizată de *Acetobacter xylinum*, fiind produsă și secretată direct în mediul de cultură, unde se agregă rapid sub formă de microfibrile. Această substanță funcționează ca agent de legare pentru pulberile ceramice și minerale și este utilizată, de asemenea, ca agent de îngroșare în adezivi (Koshani și colab., 2020).

Pullulanul

Este o soluție vâscoasă, foarte solubilă în apă, care nu formează geluri, dar prezintă proprietăți adezive bune. Este utilizat ca agent de îngroșare în procesul de preparare a fibrelor și are aplicații atât în medicină, cât și în industrie. Chiar și la concentrații reduse, generează o vâscozitate ridicată, fiind folosit la obținerea filmelor impermeabile la oxigen, ca agent de îngroșare sau ca adeziv. De asemenea, polimerii care conțin substituenți acil sau glicerol inhibă cristalizarea, conducând la formarea unor geluri slabe, reversibile și termorezistente (Ghimici și colab., 2020).

Biofloculanți produși de fungi

Speciile *Aspergillus sojae*, *A. parasiticus* și *A. flavus* produc cantități semnificative de biofloculanți, obținuți prin cultivare pe medii ce conțin amidon de porumb și peptonă, la temperaturi de aproximativ 28 °C și un pH cuprins între 5 și 6 (Aljuboori, și colab., 2015). Acești biofloculanți sunt compuși în principal din glucide (circa 76%) și proteine (aproximativ 22%). Ei sunt activi în soluții apoase care conțin coloranți anionici, precum Reactive Blue 4 și Acid Yellow 25, atingând o eficiență de decolorare de aproximativ 92%, în funcție de dozaj și de pH.

Biofloculanți produși de alge, cianobacterii

Algele albastre, precum *Chlamydomonas mexicana* și *Anabaena* sp., produc biofloculanți în faza staționară de creștere. Acești compuși sunt heteropolizaharide, constând din xiloză, glucoză, galactoză și manoză (Alam și colab., 2016).

Biofloculanți produși în culturi mixte: alge-bacterii

Culturi mixte, dominate de *Cyanobacterium*, *Oscillatoria* sp., alge marine, bacterii heterotrofe și bacterii autotrofe violacee, produc exopolizaharide cu proprietăți de biofloculanți. Acestea sunt active în medii care conțin metale, ceea ce le conferă un potențial ridicat în bioremediere. Polizaharidele cele mai eficiente, caracterizate, sunt molecule polianionice cu greutate moleculară

mare și conțin acid glucuronic și acid galacturonic, compuși care se presupune că facilitează legarea metalelor (Yee și colab., 2021).

Biofloculanți produși de bacterii

Biofloculanții sunt sintetizați de diferite bacterii și reprezintă polimeri extracelulari, precum polizaharide, proteine sau glicoproteine. De exemplu: *Bacillus* sp., *Bacillus subtilis* și *Alcaligenes cupidus* produc exopolizaharide; *Nocardia amarae*, *Bacillus licheniformis* și *Rhodococcus erythropolis* produc proteine; *Arcuadendron* sp. și *Arthrobacter* sp. produc glicoproteine; *Sorangium cellulosum* sintetizează exopolizaharide compuse din glucoză, manoză și acid glucuronic; *Vagococcus* sp. produce biofloculanți stabili la temperaturi ridicate și la variații mari de pH, folosiți în epurarea apelor menajere și potabile, în industria alimentară și în fermentații, datorită lipsei efectelor nocive asupra omului și mediului.

Alte organisme producătoare includ *Corynebacterium* sp., *Aspergillus* sp., *Agrobacterium* sp., *Lactobacillus* sp. și *Alcaligenes* sp. De asemenea, *Citrobacter* sp. produce biofloculanți din acid propionic și acid acetic, activi asupra suspensiilor cu particule anionice și cationice, cum sunt caolinul, bentonita, diatomita, cărbunele activ și nămolul activ, având performanțe superioare floculanților anorganici. Proprietăți similare au și biofloculanții produși de *Serratia ficaria* și *Bacillus subtilis*. În plus, apele reziduale din industria lactată au fost utilizate pentru producerea de biofloculanți cu *Klebsiella mobilis* (polizaharide), care prezintă o capacitate mare de decolorare a apelor provenite din industria coloranților (Abdullah și colab., 2017).

Testarea activității de floculare

Se prepară un amestec din 0,5 g pudră de caolin, 1000 ml apă, 1,5 ml CaCl₂ și 10 ml soluție de biofloculant, ajustat la pH 7. Amestecul se agită și se lasă să stea timp de 20 de minute. Ulterior, supernatantul se separă de coagulat, iar turbiditatea supernatantului se măsoară la 550 nm. Cu cât valoarea turbidității este mai mică, cu atât biofloculantul are o capacitate de floculare mai mare. Determinarea eficienței de floculare se realizează utilizând metoda susensiei de argilă de caolin. Se prepare un amestec din 1 ml mediu de cultură, 2ml CaCl₂, 2-100 ml suspensie de caolin. Amestecul se agită, după care se lasă să sedimenteze 10 min și se citește turbiditatea supernatantului la 550 nm (Ho și colab., 2009).

4.4. Aplicațiile biofloculanților

Aplicațiile biofloculanților includ (Bahniuk și colab., 2022):

- Industria minereurilor: levigarea după flotare și tratarea apelor reziduale pentru prevenirea poluării;
- Tratarea deșeurilor industriale: epurarea efluenților din rafinării, a apelor de canalizare și a deșeurilor municipale;
- Industria chimică: reutilizarea apelor reziduale provenite din industria hârtiei și a fibrelor;
- Purificarea apei: tratamentul apelor brute și al apei potabile;
- Recuperarea secundară a uleiurilor;
- Industria alimentară și fermentații;
- Agricultură: eliminarea acizilor humici din soluri după tratamente;
- Tratamentul nămolului activ: îmbunătățirea granulației și a caracteristicilor acestuia;
- Industria textilă: eliminarea coloranților din apele reziduale.

Capitolul 5

Bioadezivi (Biopolimeri proteici)

Există mai multe tipuri de biopolimeri proteici, fiecare având funcții și aplicații distincte, în funcție de structura și proprietățile lor. Printre aceștia se numără elastomerii, care se caracterizează prin elasticitate și capacitatea de a reveni la forma inițială după deformare, fiind utilizați în materiale flexibile. Bioceramicile reprezintă o altă categorie importantă, fiind materiale cu rigiditate și stabilitate ridicată, folosite în special în domeniul biomedical. De asemenea, există materiale electro-optice, capabile să răspundă la stimuli electrici sau optici, cu potențial de aplicare în tehnologii avansate. Un interes deosebit este acordat bioadezivilor, datorită avantajelor lor semnificative față de adezivii sintetici convenționali. Aceștia sunt netoxici și nu generează emisii volatile de compuși organici toxici, ceea ce îi face mai siguri pentru sănătatea umană și pentru mediu. Bioadezivii sunt polimeri naturali care acționează ca agenți de lipire, având capacitatea de a adera la substraturi biologice și de a-și menține proprietățile adezive pe o perioadă de timp relativ îndelungată.

Din punct de vedere chimic, bioadezivii pot fi constituiți din proteine sau glucide, exemple reprezentative fiind gelatina și amidonul. Acești compuși sunt sintetizați fie de microorganisme, fie de organisme marine, precum moluștele, care produc adezivi naturali extrem de eficienți pentru fixare și protecție. Datorită acestor caracteristici, bioadezivii prezintă un potențial ridicat de utilizare în domenii precum medicina, biotehnologia, industria alimentară și cea a materialelor ecologice.

5.1. Tipuri de bioadezivi

Bioadezivii includ o varietate de categorii, printre care se numără adezivii naturali, adezivii biologici, adezivii biocompatibili, adezivii biomimetici și adezivii bioinspirați (Khanlari și Dubé, 2013).

Adezivi naturali

Adezivii naturali sunt compuși obținuți total sau parțial din materii prime de origine naturală, precum plantele, animalele sau produsele derivate ale acestora. Datorită provenienței lor, acești adezivi sunt considerați mai prietenoși cu mediul, având un impact redus asupra sănătății și mediului în comparație cu adezivii sintetici.

În industrie, adezivii naturali sunt utilizați pentru proprietățile lor de lipire, fiind aplicați în diverse domenii, cum ar fi industria hârtiei și cartonului, industria lemnului, textilelor sau ambalajelor. Modul de acțiune al bioadezivilor este ilustrat în Fig. 20.

Exemple clasice includ adezivii pe bază de amidon, dextrină, cazeină sau gelatină, care oferă o bună aderență pe anumite tipuri de suprafețe.

Cu toate acestea, deși sunt obținuți din surse naturale, acești adezivi nu sunt utilizați ca agenți de lipire de către sistemele biologice. Spre deosebire de bioadezivii produși de organisme vii pentru fixare sau protecție, adezivii naturali sunt adaptați exclusiv pentru aplicații industriale și nu reproduc mecanismele biologice naturale de adeziune (Dunky, 2023).

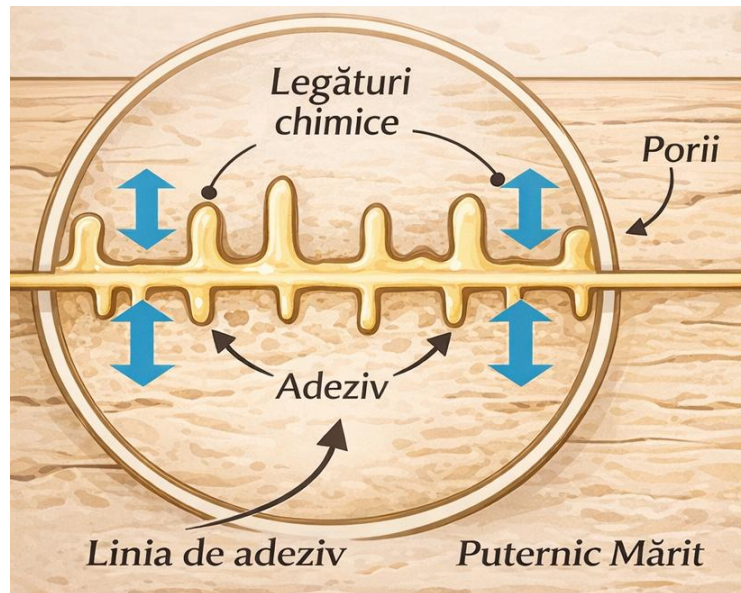


Figura 20. Modul de acțiune al adezivilor

Adezivi biologici

Adezivii biologici sunt substanțe adezive produse și secretate în mod natural de către organisme vii, fiind întâlniți în special în mediile acvatice sau în sol. Acești adezivi joacă un rol esențial în supraviețuirea organismelor, fiind utilizați pentru fixare pe diferite substraturi, pentru protecție sau pentru capturarea hranei.

În mediul acvatic, numeroase organisme, precum moluștele, crustaceele, algele sau unele microorganisme, secretă adezivi biologici care le permit să se atașeze ferm de suprafețe solide, chiar și în condiții dificile, cum ar fi prezența apei sau a curenților. În sol, anumite bacterii și fungi produc substanțe adezive care contribuie la agregarea particulelor de sol, facilitând stabilitatea structurii acestuia și interacțiunile biologice.

Datorită performanțelor lor remarcabile, adezivii biologici reprezintă o sursă importantă de inspirație pentru dezvoltarea de noi materiale adezive ecologice, cu aplicații potențiale în biotehnologie, medicină și industrie (Dunky, 2023).

Adezivi biocompatibili

Adezivii biocompatibili sunt adezivi naturali sau sintetici special concepuți pentru a interacționa în siguranță cu țesuturi vii sau cu fluide biologice, fără a provoca reacții toxice, inflamatorii sau imunologice nedorite. Datorită acestei compatibilități, ei pot fi utilizați direct în contact cu organismul uman sau animal, fiind esențiali în numeroase aplicații biomedicale.

În funcție de scopul utilizării, adezivii biocompatibili pot avea o acțiune de scurtă durată, de exemplu în închiderea temporară a plăgilor sau fixarea dispozitivelor medicale, sau o acțiune de lungă durată, atunci când sunt necesare soluții stabile pentru implanturi, proteze sau regenerarea țesuturilor. Proprietățile lor sunt adaptate astfel încât să asigure aderență eficientă, dar și degradare controlată, atunci când este necesar.

Pentru dezvoltarea acestor adezivi, sunt analizate și reproduse mecanismele naturale de adeziune întâlnite în organismele vii. Printre acestea se numără interblocarea mecanică, susținuța, fricțiunea, adeziunea uscată sau umedă și lipirea chimică. Studiarea acestor mecanisme permite obținerea unor adezivi performanți, capabili să funcționeze eficient în medii biologice complexe, contribuind la progresul medicinei regenerative, al chirurgiei și al biotehnologiei (Khanlari și Dubé, 2013).

Adezivi biomimetici

Adezivii biomimetici sunt adezivi sintetici proiectați pe baza principiilor biomimeticii, având ca scop imitarea structurilor moleculare și a mecanismelor de adeziune întâlnite în natură. Aceștia nu sunt produși direct de organisme vii, ci sunt creați artificial.

În natură, numeroase organisme – precum gecko, scoicile, moluștele marine sau insectele – prezintă sisteme de adeziune extrem de eficiente, capabile să funcționeze în condiții variate, inclusiv în medii umede sau pe suprafețe neregulate. Adezivii biomimetici reproduc aceste mecanisme prin copierea arhitecturii moleculare, a micro- și nanostructurilor sau a interacțiunilor chimice responsabile de aderență. Datorită acestui mod de concepere, adezivii biomimetici pot oferi performanțe superioare față de cei convenționali, precum aderență crescută, reversibilitate, funcționare în medii umede și toxicitate redusă. Au multe aplicații în domenii precum medicina, robotica, microelectronica și industria materialelor avansate (Almeida și colab., 2020).

Adezivi bioinspirați

Adezivii bioinspirați sunt adezivi sintetici dezvoltați pornind de la observația și înțelegerea conceptelor biologice, a mecanismelor și a funcțiilor întâlnite în natură. Spre deosebire de adezivii biomimetici, care reproduc cât mai fidel structuri sau mecanisme naturale, adezivii bioinspirați folosesc natura ca sursă de inspirație pentru a crea soluții noi, adaptate cerințelor tehnologice.

Designul acestor adezivi este influențat de trăsături naturale precum capacitatea de auto-adeziune, reversibilitatea, funcționarea în medii umede, adaptabilitatea la suprafețe diferite sau regenerarea proprietăților adezive. Mecanismele biologice sunt reinterpretate și integrate în structuri sintetice, fără a fi copiate identic, ceea ce permite optimizarea performanțelor și controlul proprietăților finale ale materialului.

Datorită flexibilității în proiectare, adezivii bioinspirați pot fi adaptați pentru aplicații variate, de la medicină și biotehnologie până la ingineria materialelor, electronică și construcții. Aceștia reprezintă o direcție promițătoare în dezvoltarea de adezivi eficienți, sustenabili și cu impact redus asupra mediului (Favi și colab., 2014).

5.2. Progrese comerciale și aplicații ale bioadezivilor

Primele aplicații practice ale bioadezivilor datează din anul 1947, când a fost realizat un amestec de gumă de tragacant cu pulbere adezivă dentară, având ca scop eliberarea penicilinei la nivelul mucoasei orale. Ulterior, pe baza acestui concept, a fost dezvoltat produsul Orabase - utilizat în tratamentul ulcerelor bucale. Acesta constă într-o pastă adezivă capabilă să funcționeze în mediu umed, formând un film protector care adera la suprafața lezată. Orabase era formulat din polimeri precum gelatina, pectina și carboximetilceluloza. De la introducerea acestui produs, numeroși alți compuși de origine vegetală au fost investigați și utilizați ca bioadezivi, contribuind la extinderea aplicațiilor acestora în domeniul medical și industrial.

Formulări adezive pentru medicamente

Guma de *Acacia*

Guma de *Acacia*, cunoscută și sub denumirea de gumă arabică, este o gumă naturală uscată obținută din exudatele tulpinilor și ramurilor speciei *Acacia senegal*. Este un polimer natural, alcătuit în principal din polizaharide și glicoproteine, având proprietăți adezive și de stabilizare.

În industria farmaceutică, guma de *Acacia* este utilizată pe scară largă ca agent de îngroșare, stabilizator și agent de suspendare în diverse formulări medicamentoase. Datorită biocompatibilității și caracterului său netoxic, este potrivită pentru administrare orală și topică. În formulările adezive, guma de *Acacia* contribuie la creșterea vâscozității și la îmbunătățirea aderenței preparatelor pe mucoase, facilitând o eliberare controlată și mai eficientă a substanțelor active. De asemenea, proprietățile sale emulsionante și filmogene permit obținerea unor sisteme farmaceutice stabile, ceea ce face din guma de *Acacia* un ingredient valoros în dezvoltarea medicamentelor cu aplicare locală sau mucoadezivă (Thakur, 2020).

Produși adezivi sustenabili

Dezvoltarea produșilor adezivi sustenabili reprezintă o direcție importantă în cercetare și industrie, având ca obiectiv reducerea impactului asupra mediului și înlocuirea adezivilor convenționali obținuți din resurse fosile. Acești adezivi sunt concepuți pentru a fi biodegradabili și compostabili, astfel încât, după utilizare, să se descompună în mod natural fără a genera reziduuri toxice. Materia primă utilizată pentru obținerea adezivilor sustenabili provine din resurse regenerabile, precum biopolimeri de origine vegetală sau microbială (amidon, celuloză, lignină, proteine, polizaharide microbiene). Acest lucru contribuie la conservarea resurselor neregenerabile și la scăderea amprentei de carbon asociate proceselor de producție. În plus, producerea și manufacturarea acestor adezivi urmăresc utilizarea unor tehnologii ecologice, cu consum redus de energie și emisii minime de substanțe poluante. Produșii adezivi sustenabili pot fi utilizați într-o varietate de domenii, precum ambalaje, construcții, industria lemnului, textile sau aplicații biomedicale, oferind performanțe adecvate în condiții de siguranță pentru mediu și sănătatea umană.

Bioadezivi pentru eliberarea medicamentelor prin mucoase

Bioadezivii utilizați pentru administrarea medicamentelor prin mucoase reprezintă o clasă inovatoare de excipienți farmaceutici, care permit o eliberare localizată și controlată a substanțelor active. Acești adezivi sunt concepuți pentru a adera eficient la mucoasele umane, precum cea nazală, bucală sau vaginală, prelungind timpul de contact și sporind absorbția medicamentului. Un exemplu relevant este Proloc - o pudră adezivă care aderă imediat la mucoasa nazală. Aceasta este compatibilă atât cu compuși hidrofilii, cât și cu compuși lipofili, ceea ce îi conferă o flexibilitate mare în formularea medicamentelor. Datorită acestor proprietăți, Proloc este utilizat pe scară largă în dezvoltarea și fabricarea diferitelor medicamente, facilitând o eliberare eficientă și constantă a substanței active. În plus, bioadezivii pentru mucoase respectă criteriile de siguranță și reglementările ușoare de aprobare, ceea ce accelerează introducerea lor în practică clinică. Pe lângă sistemele nazale, alți bioadezivi sunt testați pentru administrarea prin piele, cu scopul de a evalua penetrarea și eficiența la nivelul epidermei. Astfel, bioadezivii reprezintă o tehnologie promițătoare pentru creșterea eficienței terapeutice, reducerea dozelor necesare și minimizarea efectelor secundare ale medicamentelor (de Carvalho și colab., 2023).

Bioadezivi utilizați în ortopedie

Bioadezivii joacă un rol tot mai important în chirurgia ortopedică, fiind utilizați în repararea și regenerarea cartilajelor articulare, precum cele ale genunchiului și umărului. Acești adezivi facilitează fixarea și stabilizarea implanturilor, a membranelor sau a celulelor regenerative la nivelul

zonei lezate, contribuind la o vindecare mai eficientă și la restaurarea funcționalității articulației. Spre deosebire de metodele convenționale, cum ar fi cusăturile sau implanturile mecanice, bioadezivii oferă avantajul aderenței directe la țesutul biologic, reducând traumatismul și riscul de deplasare a materialului aplicat. Aceștia pot fi concepuți pentru a fi biodegradabili și biocompatibili, astfel încât să nu provoace reacții inflamatorii sau toxice, și pot fi combinați cu factori de creștere sau celule stem pentru a stimula regenerarea naturală a cartilajului.

Aplicațiile bioadezivilor în ortopedie includ: repararea defectelor de cartilaj, fixarea grefelor osteocondrale, lipirea microfragmentelor de cartilaj și crearea unui mediu stabil pentru regenerarea tisulară. Datorită acestor proprietăți, bioadezivii prezintă o aplicabilitate promițătoare pentru chirurgia articulațiilor, reducând timpul de recuperare, îmbunătățind rezultatele clinice pentru pacienți (Zaokari și colab., 2020).

Bioadezivi pentru protecția solară

Bioadezivii au aplicații inovatoare și în domeniul protecției solare, fiind integrați în produse care nu doar protejează pielea împotriva radiațiilor ultraviolete, ci și facilitează eliberarea controlată a substanțelor active terapeutice. Un exemplu de astfel de produs este AclaroPD - o emulsie bioadezivă concepută pentru a adera eficient la suprafața pielii. AclaroPD oferă protecție împotriva radiațiilor UVA și UVB, reducând riscul de deteriorare celulară, prevenind efectele nocive ale expunerii solare prelungite, cum ar fi arsuri, îmbătrânirea prematură a pielii sau dezvoltarea melanomului. În plus, datorită proprietăților sale bioadezive, emulsia permite eliberarea continuă a medicamentelor active, fiind utilizată în tratamentul melanomului și al afecțiunilor asociate cu hiperpigmentarea pielii.

Prin combinarea protecției solare cu administrarea controlată a medicamentelor, bioadezivii ca AclaroPD oferă un dublu beneficiu: protecție fizică și chimică împotriva radiațiilor UV, precum și suport terapeutic prelungit pentru piele. Această abordare inovatoare evidențiază potențialul bioadezivilor de a crea formulări multifuncționale, sigure și eficiente, cu aplicații atât în cosmetică, cât și în dermatologie (Han și colab., 2024).

Bioadezivi pentru învelișuri celulare

Bioadezivii pentru învelișuri celulare reprezintă un instrument esențial în biotehnologie și cercetarea celulară, facilitând crearea de culturi celulare stabile și reproducibile. Un exemplu semnificativ este ProNectin - primul polimer proteic produs comercial, conceput special pentru a funcționa ca adeziv de înveliș celular. ProNectin este utilizat în mod particular pentru culturi celulare endoteliale, unde asigură o aderență eficientă a celulelor la substraturi artificiale, precum plăcile de polistiren folosite în laboratoare. Structura sa moleculară a fost proiectată astfel încât să reproducă funcțional caracteristicile proteinelor naturale implicate în adeziunea celulară, cum ar fi proteina din mătase și fibronectina, ceea ce îi permite să susțină atașarea, proliferarea și supraviețuirea celulelor de mamifere în medii artificiale. Prin utilizarea ProNectin, cercetătorii pot obține culturi celulare mai uniforme și mai stabile, esențiale pentru aplicații precum testarea farmaceutică, ingineria țesuturilor, producția de vaccinuri sau dezvoltarea de terapii celulare. Acești bioadezivi oferă astfel un mod controlat și eficient de a reproduce condițiile biologice naturale în medii sintetice, deschizând noi perspective pentru biomedicină și biotehnologie (Yang și colab., 2007).

Bioadezivi pentru suprafețe multiple

Bioadezivii secretați de moluștele marine reprezintă un exemplu remarcabil de materiale adezive versatile, capabile să adere la o gamă largă de suprafețe, inclusiv în medii umede, unde majoritatea adezivilor convenționali eșuează. Un exemplu notabil este bioadezivul secretat de midii, cunoscut sub denumirea de iCMBA (injectable mussel-inspired catechol-functionalized bioadhesive). iCMBA se remarcă prin proprietăți adezive excelente în mediu umed, degradabilitate controlată și posibilitatea de a fi produs la costuri reduse. Studiile au arătat că acesta este de 2,5–8 ori mai puternic decât adezivul pe bază de fibrină, ceea ce îl face ideal pentru aplicații medicale critice. Printre utilizările sale se numără stoparea rapidă a sângerărilor, vindecarea rănilor și închiderea acestora fără necesitatea suturilor, oferind astfel o alternativă sigură și eficientă în chirurgie și medicina de urgență. iCMBA este complet biocompatibil, nefiind toxic și fără efecte alergice, ceea ce îl face potrivit pentru utilizarea directă pe țesuturi vii. În plus, adezivul derivat de la *Mytilus edulis* a fost produs și prin tehnologia ADN recombinat în drojdii, deschizând calea pentru producția la scară largă a bioadezivilor de înaltă performanță (Lu și colab., 2023).

Pe lângă aplicațiile medicale, acești bioadezivi sunt utilizați și în industrie: ca agent de înmuiere pentru fibre, în special textile, sau în stomatologie, pentru fixarea temporară sau permanentă a materialelor dentare. Versatilitatea și eficiența bioadezivilor marini le conferă un potențial larg de aplicare, combinând performanța adezivă cu siguranța biologică și sustenabilitatea producției.

Alți bioadezivi

Elastina

Elastina este o proteină naturală esențială, prezentă în matricea extracelulară a țesutului conjunctiv, unde conferă elasticitate și rezistență la întindere. Aceasta joacă un rol cheie în menținerea integrității și funcționalității țesuturilor care necesită proprietăți contractile, cum ar fi pielea, plămânii, arterele sau ligamentele.

Cercetările recente vizează dezvoltarea unor bioadezivi inspirați de elastină, care să reproducă proprietățile elastice și contractile ale proteinei naturale. Astfel de adezivi ar putea fi utilizați în înlocuirea ligamentelor, refacerea vaselor de sânge sau în regenerarea altor țesuturi care necesită elasticitate și rezistență mecanică. Adaptarea proprietăților elastinei în materialele sintetice sau semisintetice permite crearea unor bioadezivi care se integrează armonios în țesuturile vii, oferind suport structural și flexibilitate biologică.

Un avantaj major al bioadezivilor inspirați de elastină este biocompatibilitatea ridicată: aceștia nu stimulează răspunsul imun și nu produc reacții alergice, ceea ce îi face siguri pentru utilizarea în aplicații clinice și chirurgicale. Prin combinarea proprietăților mecanice ale elastinei cu funcțiile adezive, acești bioadezivi pot transforma modul în care sunt tratate și reparate țesuturile elastice, oferind soluții eficiente pentru medicina regenerativă și ingineria țesuturilor (Brennan și colab., 2017).

Proteina din mătase

Proteina din mătase este cunoscută pentru proprietățile sale remarcabile de rezistență și elasticitate, fiind de aproximativ 16 ori mai rezistentă decât nylonul. Aceste caracteristici fac din mătase un material natural de excepție, cu un potențial imens atât în industrie, cât și în medicină.

Cercetările au permis obținerea unor proteine similare cu mătasea, care sunt testate riguros pentru a evalua elasticitatea și durabilitatea lor. Aceste proteine pot fi adaptate pentru a produce fibre sau materiale compozite, cu aplicații tehnologice diverse. De exemplu, ele ar putea fi utilizate ca fibre pentru plasticul armat, conferind materialelor sintetice o rezistență mecanică superioară, fără a compromite flexibilitatea.

În domeniul medical, proteina din mătase și derivații săi oferă perspective promițătoare. Aceștia ar putea fi utilizați pentru vindecarea rănilor, prin formarea unor bioadezivi sau filme care aderă la țesuturi și sprijină regenerarea celulară. De asemenea, proteina din mătase poate fi aplicată în înlocuirea ligamentelor, realizarea de tegumente artificiale sau ca înveliș pentru dispozitive protetice, datorită biocompatibilității sale ridicate, rezistenței mecanice și capacității de a se integra armonios în țesuturile biologice.

Astfel, proteina din mătase reprezintă un exemplu de material natural cu aplicații multifuncționale, combinând performanțele mecanice remarcabile cu siguranța biologică, deschizând noi direcții în ingineria materialelor și medicina regenerativă (Yang și colab., 2021).

Acidul alginic

Acidul alginic este un polimer natural obținut din peretele celular al algelor brune (*Phaeophyceae*), fiind alcătuit din unități repetate de acid mannuronic și acid guleronic. Datorită structurii sale chimice, acesta are proprietăți gelifiante, vâscozitate ridicată și capacitate de reținere a apei, ceea ce îl face extrem de util în diverse aplicații industriale și farmaceutice.

În industria farmaceutică, acidul alginic este utilizat în special pentru prepararea sărurilor de alginat, care sunt ingrediente active sau excipienți în numeroase medicamente. Un exemplu cunoscut este Gaviscon lichid - un produs utilizat pentru tratamentul refluxului gastroesofagian și al arsurilor la stomac. În această formulă, sărurile de alginat formează un gel dens la contactul cu sucii gastrici, acționând ca o barieră fizică care împiedică acidul gastric să urce în esofag, oferind astfel efect de protecție și ameliorare a simptomelor.

Pe lângă aplicațiile digestive, acidul alginic și derivații săi sunt folosiți și pentru: formularea bioadezivilor și gelurilor mucoadezive, datorită capacității de a adera la mucoase; eliberarea controlată a medicamentelor, unde alginatul poate forma microcapsule sau matrici polimerice care reglează rata de difuzie a substanței active; în industria alimentară, ca agent gelifiant, de stabilizare sau de îngroșare; în biotehnologie și ingineria țesuturilor, în crearea matricilor pentru regenerarea celulară și protejarea celulelor. Astfel, acidul alginic se distinge ca un polimer natural versatil, sigur și biocompatibil, cu aplicații variate în medicină, farmacie și industrie, combinând proprietățile adezive și de gelifiere cu siguranța biologică (Manna și colab., 2026).

Carbomerii

Carbomerii sunt polimeri sintetici ai acidului acrilic, recunoscuți pentru capacitatea lor de a forma geluri vâscoase și stabilizate în apă. Acești polimeri au devenit extrem de importanți în industria farmaceutică și cosmetică, fiind utilizați în principal ca agenți de îngroșare, stabilizatori de formulări și excipienți pentru diverse produse.

Un avantaj major al carbomerilor este aderența eficientă la mucoase, fără a provoca iritații, ceea ce îi face ideali pentru formulări mucoadezive, cum ar fi geluri, paste și soluții pentru administrare orală, nazală sau oftalmică. Această proprietate permite o reținere prelungită a medicamentelor la locul de aplicare, contribuind la o eliberare controlată și eficientă a substanței active.

Carbomerii prezintă, de asemenea, toxicitate redusă, ceea ce îi face siguri pentru utilizarea pe termen lung în produse destinate contactului direct cu pielea sau mucoasele. În plus, aceștia au o compatibilitate excelentă cu numeroase medicamente, incluzând compuși hidrofilii și lipofili, permițând integrarea lor în formule complexe fără a afecta stabilitatea sau eficacitatea substanței active.

Datorită acestor proprietăți, carbomerii sunt folosiți în formulări farmaceutice mucoadezive, în produse oftalmice, geluri pentru piele și produse cosmetice, oferind control asupra vâscozității, stabilității și aderenței. Aceștia reprezintă astfel o categorie versatilă de polimeri sintetici, combinând siguranța, eficiența și funcționalitatea în aplicații biomedicale și cosmetice (Parente și colab., 2015).

Hidroxiopropil metilceluloza (HPMC)

Hidroxiopropil metilceluloza (HPMC) este un polimer semisintetic derivat din celuloză, recunoscut pentru solubilitatea sa în apă, vâscozitatea controlabilă și biocompatibilitatea ridicată. Datorită acestor proprietăți, HPMC este folosită pe scară largă în industria farmaceutică și oftalmologică, oferind multiple beneficii funcționale în formulări lichide și solide.

HPMC este utilizată pentru producerea lichidelor de păstrare a lentilelor de contact, unde polimerul acționează ca agent lubrifiant și protector al suprafeței lentilei, prevenind uscarea ochiului și iritațiile. Proprietățile sale mucoadezive contribuie la menținerea unei pelicule hidratante și stabile între lentilă și corneă, asigurând confort pe termen lung pentru purtătorii de lentile.

În formulările orale, HPMC este folosită în geluri și suspensii pentru a controla vâscozitatea și eliberarea medicamentelor, facilitând administrarea sub formă de geluri mucoadezive care aderă la mucoasa orală. Aceasta permite o eliberare prelungită a substanței active, sporind eficiența terapiei și reducând frecvența administrării.

Datorită biocompatibilității, lipsei toxicității și capacității de a interacționa cu alte ingrediente farmaceutice, HPMC se evidențiază ca un excipient versatil, potrivit pentru aplicații oftalmice, orale și topice. Astfel, polimerul nu doar stabilizează formulările, ci contribuie și la îmbunătățirea confortului pacientului și la creșterea eficacității medicamentului (Tanguler-Bayramtan și colab., 2022).

Hialuronatul de sodiu

Hialuronatul de Na este un biopolimer natural cu greutate moleculară mare, aparținând familiei glicozaminoglicanilor, care se găsește în mod natural în țesuturile conjunctive, vitreul ochiului, lichidul sinovial și pielea. Structura sa chimică constă în unități repetate de dizaharide formate din acid glucuronic și N-acetilglucozamină, conferindu-i proprietăți remarcabile de reținere a apei, viscozitate și lubrifiere.

Datorită acestor caracteristici, hialuronatul de Na are numeroase aplicații medicale și farmaceutice. În chirurgia intraoculară, este utilizat pentru protejarea corneei și menținerea integrității structurilor delicate ale ochiului în timpul intervențiilor, datorită capacității sale de a forma un gel vâscos care amortizează șocurile mecanice și previne deteriorarea țesuturilor.

De asemenea, hialuronatul de Na este un ingredient principal în lacrimile artificiale, unde acționează ca agent hidratant și lubrifiant, ameliorând uscăciunea oculară și protejând suprafața corneei. Proprietățile sale de biocompatibilitate ridicată, netoxicitate și capacitate de a adera la mucoasa oculară îl fac ideal pentru aplicații oftalmice, contribuind la confortul pacientului și la protecția oculară pe termen lung.

Pe lângă utilizările oftalmice, hialuronatul de Na este studiat și în alte domenii, precum regenerarea țesuturilor sau formulări dermato-cosmetice, datorită abilității sale de a menține hidratarea și de a susține structura țesutului biologic (Cancilla și colab., 2025).

Bioadezivi pe bază de poliaminoacizi

Bioadezivii pe bază de poliaminoacizi reprezintă o clasă inovatoare de materiale adezive, special concepute pentru fixarea și legarea țesuturilor moi, cum ar fi pielea, mucoasele sau cartilajele. Acești adezivi sunt de obicei mixturi de poliaminoacizi diferiți, combinați pentru a optimiza proprietățile de adeziune și biocompatibilitate.

Pentru evaluarea performanței lor, acești bioadezivi au fost testați pe diverse tipuri de suprafețe, inclusiv sticlă, condroitin sulfat și cartilaj bovin, pentru a determina eficiența lipirii în medii variate. S-a constatat că adăugarea de monomeri bazici, cum ar fi L-lizina, la polimerii acizi crește semnificativ capacitatea de adeziune, datorită interacțiunilor electrostatice și a formării de legături suplimentare între polimeri și țesuturi.

Cu toate acestea, testele au arătat că bioadezivii pe bază de poliaminoacizi au performanțe mai slabe atunci când sunt aplicați pe țesut cartilagos umed, unde umiditatea și compoziția biologică complexă reduc eficiența adeziunii. Aceasta sugerează necesitatea optimizării formulelor, eventual prin modificări structurale sau prin adăugarea de co-adezivi care să îmbunătățească fixarea în medii umede.

În concluzie, bioadezivii pe bază de poliaminoacizi oferă o alternativă promițătoare pentru fixarea țesuturilor moi, fiind biocompatibili și ajustabili chimic, dar necesită adaptări suplimentare pentru a obține performanțe optime în medii biologice complexe, precum cartilajele sau mucoasele umede (Chiang și colab., 2003).

Bioadezivi din microalge

Microalgele reprezintă o sursă promițătoare de bioadezivi datorită capacității lor de a secreta polimeri naturali cu proprietăți adezive, care pot fi utilizați atât în biotehnologie, cât și în aplicații medicale și industriale. Printre speciile studiate se numără *Navicula* sp., o specie de diatomee, și *Spirulina platensis*, care secreta exopolizaharide și alte substanțe bioadezive. Acești polimeri naturali sunt caracterizați prin biodegradabilitate, biocompatibilitate și capacitate de a adera la diverse suprafețe, inclusiv cele biologice, fiind astfel ideali pentru aplicații biomedicale.

Procesul de extragere al bioadezivilor din microalge implică mai multe etape:

1. Extracția fracției lipidice – prima etapă constă în îndepărtarea lipidelor și a compușilor hidrofobi din mediul de cultură, pentru a separa eficient componentele polare care conțin substanțele adezive. Aceasta asigură puritatea bioadezivului și elimină substanțele care ar putea afecta proprietățile finale ale polimerului.
2. Separarea fracției polizaharidice și proteice – după îndepărtarea lipidelor, fracția rămasă, bogată în polizaharide și proteine, este izolată. Această combinație de macromolecule este principala sursă de bioadeziv natural, având proprietăți adezive excelente datorită interacțiunilor electrostatice, legăturilor de hidrogen și legăturilor van der Waals între polimer și suprafață.
3. Izolarea bioadezivului – ultima etapă constă în separarea și purificarea bioadezivului din fracția polizaharidică-proteică, pentru a obține un polimer utilizabil în aplicații practice. Procesul poate include precipitare, dializă, uscare și eventual modificări chimice minore pentru a optimiza proprietățile adezive, solubilitatea sau stabilitatea.

Bioadezivii din microalge oferă avantaje considerabile, cum ar fi sustenabilitate, siguranță biologică și versatilitate. Ei pot fi utilizați în: sisteme de livrare controlată a medicamentelor; hidrogeluri și matrici pentru culturi celulare; produse cosmetice și de îngrijire a pielii; aplicații industriale, de exemplu, ca adezivi pentru materiale biodegradabile.

Această abordare pune microalgele în centrul biotehnologiei durabile, oferind o sursă regenerabilă de materiale adezive cu aplicații variate și impact redus asupra mediului (Mancuso Nichols și colab., 2009).

5.3. Metode de producere a bioadezivilor

Bioadezivii pot fi produși printr-o varietate de metode, adaptate pentru a obține materiale cu proprietăți specifice, sigure și eficiente, ce includ sinteza chimică, biotehnologia microbiană și producția cu organisme vii, fiecare cu avantaje și aplicații particulare (Khanlari și Dubé, 2013).

Sinteza chimică directă

Această metodă implică modificarea polimerilor sintetici prin adăugarea de grupări funcționale, care conferă proprietăți adezive. Un exemplu clasic este introducerea grupărilor L-DOPA în structura polimerilor sintetici, inspirată de adezivii secretați de moluștele marine. L-DOPA conferă polimerilor capacitatea de a adera eficient pe suprafețe umede, prin formarea de legături covalente și interacțiuni hidrofile/hidrofobe, imitând mecanismele naturale de adeziune. Această abordare permite control precis asupra proprietăților chimice și mecanice ale bioadezivului.

Producția cu bacterii și drojdii modificate genetic

Biotehnologia modernă permite obținerea bioadezivilor prin fermentație, folosind microorganisme modificate genetic pentru a produce polimeri cu caracteristici adezive. De exemplu, bacteriile sau drojdiile pot fi modificate pentru a sintetiza proteine asemănătoare celor din secrețiile moluștelor sau pentru producerea polizaharidelor cu proprietăți de lipire. Această metodă este eficientă, scalabilă și permite obținerea de bioadezivi puri, biodegradabili, adaptați pentru aplicații medicale sau industriale.

Creșterea animalelor producătoare de bioadezivi

Unii bioadezivi sunt obținuți direct din secrețiile organismelor vii, cum ar fi moluștele sau anumite insecte. În acest caz, aceste animale sunt crescute în ferme specializate pentru recoltarea bioadezivilor naturali, cum ar fi adezivii proteici sau mucopolizaharidele. Deși această metodă asigură materiale complet naturale, ea este mai costisitoare și limitată din punct de vedere al cantității produse, dar păstrează toate proprietățile biologice și funcționale ale adezivului. Prin combinarea acestor metode, cercetătorii pot obține bioadezivi cu performanțe mecanice și chimice personalizate, biodegradabili și compatibili biologic, potriviți pentru aplicații diverse.

5.4. Aplicații comerciale ale bioadezivilor

Bioadezivii au găsit aplicații diverse în numeroase industrii, de la prelucrarea lemnului și alimentație, până la medicină și biotehnologie, datorită proprietăților lor adezive, biocompatibile și biodegradabile.

Un exemplu clasic este Shellacul - o rezină naturală secretată de gândacul *Laccifer lacca*. Shellacul este folosit în prelucrarea lemnului, unde acționează ca lac protector și conferă luciu, durabilitate și rezistență la umiditate. De asemenea, este utilizat în industria coloranților, ca strat protector sau agent de finisare, și în industria alimentară, unde este folosit ca strat de glazurare pentru bomboane și fructe uscate, datorită siguranței sale pentru consumul uman.

Exopolizaharidele bacteriene reprezintă un alt tip de bioadezivi cu aplicații comerciale semnificative. În industria lemnului, acestea sunt folosite ca adezivi pentru panouri, placaje sau lemn compozit, oferind o alternativă biodegradabilă și mai sigură comparativ cu adezivii pe bază de formaldehidă.

În biotehnologie și medicină, adezivii proteici produși de midii sunt utilizați pentru atașarea celulelor mamiferelor la substraturi sintetice, fiind componente importante în dezvoltarea de hidrogeluri pentru eliberarea controlată a medicamentelor. Acești bioadezivi reproduc mecanismele naturale de adeziune și permit fixarea eficientă a celulelor în medii artificiale, facilitând cercetarea celulară și terapiile regenerative.

Un exemplu fascinant este Notadenul - un adeziv produs de o specie de broască, care este studiat pentru aplicații în chirurgia ortopedică, unde poate fi folosit pentru fixarea țesuturilor sau implanturilor, și ca agent hemostatic, contribuind la stoparea rapidă a sângerărilor. Proprietățile sale de lipire și siguranța biologică îl fac un candidat promițător pentru aplicații clinice complexe.

Astfel, bioadezivii comerciali demonstrează un potențial remarcabil de a combina performanța tehnică cu sustenabilitatea și biocompatibilitatea, fiind integrați în produse și procese care reduc impactul asupra mediului și sporesc eficiența în domenii industriale și medicale.

Utilizarea bioadezivilor ca agenți de livrare a medicamentelor la ținte

Bioadezivii reprezintă o strategie eficientă pentru administrarea controlată a medicamentelor, permițând eliberarea substanțelor active direct la locul dorit, cu o persistență crescută și o absorbție optimizată. Un domeniu de aplicare foarte important îl reprezintă bioadezivii mucoadezivi, care aderă la pelicula de mucus de pe suprafața mucoaselor, cum ar fi cea orală, nazală, vaginală sau gastrointestinală. Această aderență prelungită permite medicamentului să rămână mai mult timp la locul de acțiune, sporind eficiența terapeutică și reducând necesitatea administrării frecvente.

Durata de reținere a medicamentului depinde în mare măsură de tipul de bioadeziv utilizat, proprietățile sale chimice și fizice, dar și de fluxul fluidelor biologice și metoda de administrare. De exemplu, bioadezivii hidrosolubili se dizolvă treptat în mucus sau fluidele biologice, ceea ce limitează timpul de retenție la câteva ore, dar oferă o eliberare graduală a medicamentului. Acești adezivi sunt potriviți pentru aplicații în care se dorește un efect rapid și controlat, urmat de eliminarea naturală a polimerului.

În schimb, bioadezivii insolubili în apă prezintă o persistență mult mai mare, între 4 și 72 de ore, în funcție de formulare și condițiile biologice. Aceștia pot menține medicamentul la locul țintă pentru perioade extinse, facilitând eliberarea prelungită, protejând substanța activă de degradare și reducând frecvența administrării.

Factorii care influențează muco-adeziunea sunt: caracteristicile fizico-chimice ale bioadezivului, a suprafeței mucină-epitelii și a medicamentului; parametrii fiziologici ai țesutului țintă. Contactul dintre bioadeziv și membrana mucoasă se realizează în două etape: contact inițial între bioadeziv și substrat, care depinde de proprietățile fizico-chimice ale substratelor dar și de umiditatea lor și formarea de legături între cele două substraturi.

Majoritatea sistemelor de țarghetare care utilizează bioadezivi sunt dezvoltate pentru utilizare topică ca de ex: cavitate bucală, stomac, intestine, rect, vagin, ochi, derm. Toate acestea au

caracteristici proprii, prin urmare se testează cele mai bune sisteme de țarghetare pe bază de bioadezivi (Ugoeze, 2020).

Bioadezivi utilizați în chirurgie

Bioadezivii reprezintă o inovație majoră în domeniul chirurgical, oferind alternative sigure și eficiente la suturi sau capse în diverse intervenții. Exemple relevante sunt bioadezivii ADAL-1 și ADAL-2 - utilizați în special în chirurgia oftalmologică, pentru proceduri cum ar fi corectarea strabismului, operațiile pe conjunctivă și realipirea retinei. Aceste formulări sunt protejate prin patente și au demonstrat eficiență ridicată în menținerea țesuturilor la locul lor în timpul procesului de vindecare (Foster, 2015).

Bioadezivii ADAL prezintă numeroase avantaje și anume:

- **Cost redus** – comparativ cu alte materiale chirurgicale sau adezivi sintetici, ADAL-1 și ADAL-2 sunt ieftini, ceea ce permite utilizarea lor pe scară largă fără creșterea semnificativă a costurilor intervențiilor.
- **Sterilizabili** – formulările pot fi supuse proceselor de sterilizare fără pierderea proprietăților adezive sau modificarea structurii chimice, asigurând siguranță maximă pentru pacienți.
- **Stabilitate chimică** – acestea sunt formulări stabile chimic, ceea ce facilitează manipularea și depozitarea lor în condiții standard, fără risc de degradare sau pierdere a performanței.
- **Polimerizare rapidă, dar controlată** – bioadezivii ADAL polimerizează rapid, dar nu instantaneu, oferind chirurgului câteva minute pentru ajustarea poziției țesuturilor înainte ca adezivul să se solidifice complet. Această caracteristică asigură o aplicare precisă și eficientă.
- **Menținerea aderenței țesuturilor** – o dată aplicat, adezivul menține țesuturile ferm unite pe întreaga durată a procesului de vindecare, reducând riscul de dehiscentă, sângerări sau complicații post-operatorii.
- Prin aceste caracteristici, bioadezivii ADAL oferă o combinație unică de siguranță, eficiență și ușurință în utilizare, fiind ideali pentru chirurgia oftalmologică și alte intervenții în care precizia și protecția țesutului sunt esențiale.

Utilizarea bioadezivilor în industria placajelor

Bioadezivii au început să joace un rol tot mai important în industria placajelor și a lemnului compozit, oferind alternative sustenabile la adezivii tradiționali pe bază de rășini sintetice și formaldehidă. Acești adezivi sunt fabricați din surse regenerabile, cum ar fi polizaharidele și proteinele de origine vegetală sau microbială, ceea ce permite reducerea dependenței de resurse fosile. Un beneficiu major al utilizării bioadezivilor în placaje este scăderea costurilor pentru rășini, deoarece mulți dintre aceștia pot fi produși din materii prime regenerabile, disponibile local, reducând astfel nevoia de compuși sintetici scumpi. În plus, bioadezivii contribuie la minimizarea emisiilor de formaldehidă, un compus toxic și volatil asociat cu adezivii convenționali pe bază de uree-formaldehidă sau melamină-formaldehidă, îmbunătățind siguranța mediului de lucru și a utilizatorilor produselor finite, deschizând calea către o industrie a lemnului mai durabilă și responsabilă (Arias și colab., 2020). Prin înlocuirea adezivilor petro-sintetici cu bioadezivi, se realizează și o reducere semnificativă a poluării, atât la nivelul emisiilor în aer, cât și al deșeurilor industriale. În plus, aceste soluții contribuie la o industrie sustenabilă, permițând crearea de produse cu amprentă ecologică redusă, care respectă standardele internaționale pentru materiale ecologice.

În ansamblu, integrarea bioadezivilor în producția de placaje reprezintă o abordare inovatoare, care combină performanța tehnică, siguranța și protecția mediului,

Capitolul 6

Biodetergenți și biolubrifianți

Biodetergenții și biolubrifianții reprezintă alternative ecologice la produsele convenționale, fiind obținuți din surse regenerabile și formulări biodegradabile. Aceștia reduc impactul negativ asupra mediului și sănătății umane, fără a compromite eficiența în procesele de curățare sau lubrifiere. Datorită proprietăților lor sustenabile, biodetergenții și biolubrifianții sunt tot mai utilizați în industrie, agricultură și uz casnic, contribuind la dezvoltarea unor practici mai responsabile și prietenoase cu mediul.

6.1. Detergenți și biodetergenți

Detergentul reprezintă un compus chimic sau o mixtură de compuși chimici utilizată în procesul de curățare a diferitelor suprafețe, materiale sau obiecte. Rolul principal al detergentului este îndepărtarea murdăriei, a grăsimilor și a altor impurități prin dizolvarea sau dispersarea acestora în apă.

Termenul de detergent este utilizat pentru a face distincția între săpunuri și alți agenți de curățare sintetici. Spre deosebire de săpunuri, care sunt obținute prin reacția de saponificare a grăsimilor naturale, detergenții sunt, de regulă, produși pe cale industrială și pot avea o eficiență mai mare în apă dură. Aceștia sunt utilizați pe scară largă în uz casnic, industrial și comercial, datorită proprietăților lor de curățare adaptate diferitelor tipuri de murdărie și suprafețe (Achaw și colab., 2021). Principalele diferențe dintre săpunuri și detergenți sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabel 4. Diferențe între săpunuri și detergenți.

Săpun	Detergent
Săruri de Na sau K ale acizilor carboxilici atașate la lanțuri alifaticе lungi	Săruri de Na sau K a unor lanțuri alchil lungi care se termină uneori cu o gr sulfonică
Sunt produși din ingrediente naturale	Sunt produși din ingrediente sintetice
Sunt ușor biodegradabile	Unii sunt biodegradabili
Timpul de dizolvare în apă mai lung	Timpul de dizolvare în apă mai scurt

Mod de acțiune

Detergenții acționează prin îndepărtarea compușilor extracelulari produși de microorganisme precum bacteriile, algele și fungii, care se pot depune pe suprafața diferitelor obiecte. Acești compuși formează adesea pelicule sau biofilme ce favorizează aderarea murdăriei și a microorganismelor, fiind dificil de eliminat doar prin clătire cu apă. Substanțele active din detergenți reduc tensiunea superficială a apei și permit desprinderea și dispersarea acestor depuneri, facilitând astfel curățarea eficientă a suprafețelor. Ilustrarea modului de acțiune al detergenților și săpunurilor este redată în Fig. 21.

În compoziția detergenților moderni sunt incluse enzime special dezvoltate, cu o eficiență ridicată în descompunerea substanțelor organice precum proteinele, lipidele și carbohidrații. Aceste enzime pot funcționa eficient într-un interval larg de condiții, inclusiv la temperaturi ridicate sau scăzute și la pH alcalin. Un avantaj important al utilizării enzimelor este reducerea consumului de

energie, deoarece permit obținerea unor rezultate bune de curățare fără a fi necesară încălzirea excesivă a apei sau folosirea unor cantități mari de substanțe chimice agresive (Achaw și colab., 2021).

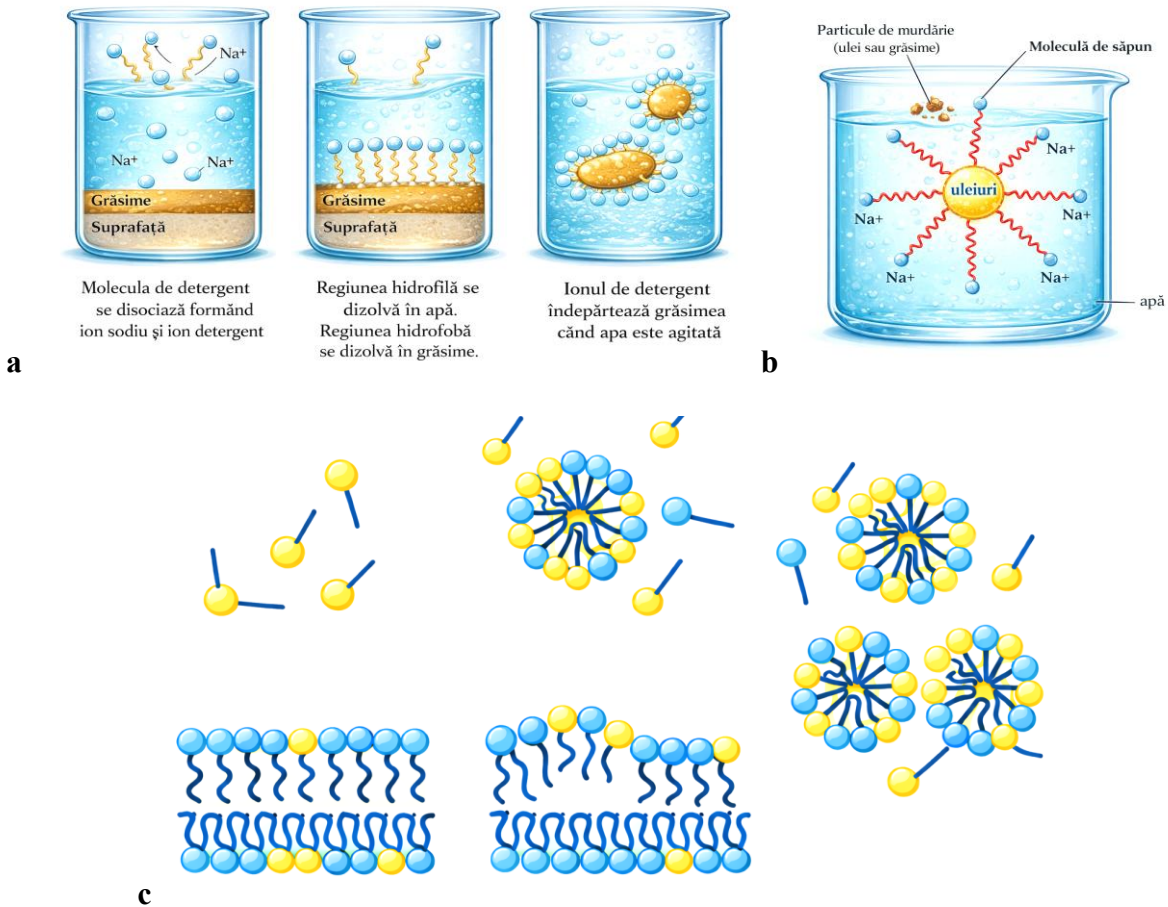


Figura 21. Modul de acțiune al detergenților și săpunurilor (modificat după Mnif și colab., 2023; Lete și colab., 20219. a-îndepărtarea grăsimilor de pe suprafețe, b-realizarea de micle grăsimi-detergent pentru mobilizarea acestora, c-solubilizarea membranelor cu detergenți biologici, Tween 20, Triton x-100)

Structură chimică și proprietățile detergenților

Detergenții sunt săruri de sodiu (mono-, di- sau trisăruri) ale acidului agaricic (acid 2-hidroxi-1,2,3-nonadecanetricarboxilic) sau ale altor acizi tricarboxilici. Acești compuși conțin grupe carboxilice ionizate, responsabile pentru solubilitatea în apă și proprietățile tensioactive.

Din punct de vedere structural, detergenții au o parte hidrofilă și una hidrofobă, asemănătoare săpunurilor. Totuși, aceștia prezintă o eficiență de curățare superioară, deoarece nu formează compuși insolubili în apă dură și își păstrează activitatea în prezența ionilor de Ca^{2+} și Mg^{2+} .

Pe lângă agenții tensioactivi, detergenții pot conține acizi sau baze pentru reglarea pH-ului și enzime care catalizează descompunerea substanțelor organice, contribuind la creșterea eficienței procesului de curățare (Hasan și colab., 2013).

Proprietățile detergenților

Detergenții reduc tensiunea superficială a apei, facilitând umezirea suprafețelor și pătrunderea soluției de curățare în murdărie. Această proprietate permite desprinderea și dispersarea particulelor solide și a grăsimilor. De asemenea, detergenții au capacitatea de a lega ionii de calciu (Ca^{2+}),

prevenind formarea compușilor insolubili și menținând eficiența de curățare chiar și în apă dură. Prin reducerea tensiunii superficiale, aceștia favorizează îndepărtarea particulelor aderente de pe suprafețe, precum solul sau alte impurități.

Combinarea detergenților cu biocidele duce la creșterea capacității de curățare, deoarece se asigură atât îndepărtarea murdăriei, cât și reducerea încărcăturii microbiene. În plus, detergenții pot distruge și elimina biofilmele produse de bacterii, structuri care protejează microorganismele și îngreunează procesul de curățare și dezinfectare (Linke, 2009).

Utilizarea detergenților

Detergenții sunt utilizați pe scară largă pentru curățarea și spălarea hainelor, unde îndepărtează eficient murdăria, grăsimile și petele, menținând în același timp calitatea materialelor textile. De asemenea, sunt folosiți pentru spălarea vaselor de bucătărie, asigurând îndepărtarea reziduurilor alimentare și a grăsimilor.

În domeniul industrial, detergenții sunt utilizați pentru spălarea și curățarea pieselor mecanice, contribuind la îndepărtarea uleiurilor, lubrifianților și depunerilor rezultate în urma proceselor tehnologice. Totodată, aceștia sunt eficienți în curățarea pardoselilor, atât în spații domestice, cât și industriale.

Detergenții sunt utilizați și ca aditivi în carburanți, având rolul de a menține curate componentele motoarelor. În acest scop se folosesc compuși precum aminele cu lanț lung, amidele, poliizobutenaminele, poliizobutenamidele și succinimidele, care previn formarea depunerilor pe injectoare și supape.

În domeniul biologic și biochimic, anumiți detergenți neionici, precum Triton X-100, Tween 20 și Tween 80, sunt utilizați ca reactivi biologici. Aceștia permit solubilizarea membranelor celulare și izolarea și purificarea proteinelor membranare, inclusiv a canalelor ionice, fără a le afecta structura funcțională (Kogawa, 2017).

Clasificarea detergenților

După structura lor, detergenții pot fi (Linke, 2009):

- anionici;
- cationici;
- neionici;
- biodegradabili.

Structurile generale ale acestor tipuri de detergenți sunt prezentate în Fig. 22.

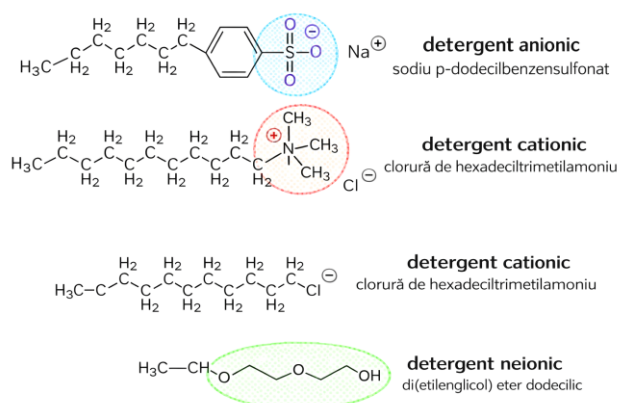


Figura 22. Structurile generale ale diferitelor categorii de detergenți

Detergenți anionici

Detergenții anionici sunt compuși tensioactivi care, în soluție apoasă, se disociază formând ioni cu sarcină negativă, responsabili de proprietățile de curățare. Aceștia conțin o catenă hidrofobă de tip alchilic liniară, fără nucleu benzenic, având în general între 12 și 18 atomi de carbon în moleculă. Această structură favorizează interacțiunea cu grăsimile și murdăria. De asemenea, detergenții anionici pot avea o structură aril-alchilică, în care catena hidrofobă conține între 8 și 12 atomi de carbon și este legată de un nucleu aromatic. Gruparea polară caracteristică acestor compuși este grupa sulfonică ($-\text{SO}_3^-$), care asigură solubilitatea în apă și stabilitatea detergentului în diverse condiții de utilizare.

Detergenții anionici sunt utilizați frecvent în detergenții de uz casnic și industrial datorită eficienței lor ridicate în îndepărtarea murdăriei și a grăsimilor.

Detergenți cationici

Detergenții cationici sunt compuși tensioactivi care, în soluție apoasă, se disociază formând ioni cu sarcină pozitivă. Aceștia conțin o catenă hidrofobă liniară de tip alchilic, având între 12 și 18 atomi de carbon, care asigură interacțiunea cu grăsimile și impuritățile.

Gruparea polară specifică detergenților cationici este reprezentată de o grupare cuaternară de amoniu, responsabilă de solubilitatea în apă și de proprietățile antimicrobiene. Datorită sarcinii pozitive, acești detergenți interacționează eficient cu suprafețele încărcate negativ, fiind utilizați frecvent ca agenți dezinfectanți, antiseptici și agenți de condiționare în produse de igienă și curățare.

Detergenți non-ionici

Detergenții non-ionici sunt compuși tensioactivi care nu se disociază în ioni în soluție apoasă, ceea ce le conferă o bună stabilitate într-un interval larg de pH și în apă dură. Aceștia conțin o catenă hidrofobă liniară de tip alchilic, cu lungime variabilă, responsabilă de interacțiunea cu substanțele hidrofobe.

Gruparea polară a detergenților non-ionici este reprezentată de lanțuri etoxi ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) și o grupare hidroxil terminală, care asigură solubilitatea în apă. Datorită caracterului lor blând și compatibilității ridicate cu alte tipuri de detergenți, aceștia sunt utilizați frecvent în aplicații casnice, industriale și biologice, inclusiv pentru curățări delicate și procese de solubilizare a membranelor.

Detergenți biodegradabili

Biodegradabilitatea reprezintă capacitatea detergenților prezenți în apele reziduale de a se descompune sub acțiunea oxigenului și a microorganismelor, transformându-se în substanțe inofensive pentru mediu. Această proprietate este esențială pentru prevenirea poluării apei și a solului și pentru protejarea ecosistemelor.

Detergenții biodegradabili conțin ingrediente active care nu deteriorează suprafețele, asigurând curățarea eficientă fără efecte negative asupra materialelor. Ei se dizolvă ușor în apă, ceea ce facilitează îndepărtarea murdăriei și dispersarea substanțelor chimice, iar compușii rezultați nu sunt toxici pentru mediul înconjurător, protejând astfel fauna și flora acvatică și solurile agricole (Wang și Eli, 2010).

Impactul detergenților asupra mediului

Materia primă utilizată pentru obținerea detergenților este reprezentată în principal de substanțe de origine petrochimică, precum arenele, alchilarenele și aminele. Un dezavantaj major al detergenților anionici și cationici constă în faptul că aceștia nu sunt biodegradabili. Odată ajunși în

apele reziduale, nu sunt descompuși de microorganismele acvatice în substanțe inofensive, ceea ce conduce la un efect poluant accentuat.

Spre deosebire de aceștia, detergenții non-ionici prezintă avantajul biodegradabilității, fiind mai prietenoși cu mediul. Totuși, majoritatea detergenților disponibili pe piață sunt alcătuiți din compuși chimici rezistenți la acțiunea factorilor biologici și sunt dificil de eliminat din apă, generând probleme grave pentru ecosistemele acvatice.

Deversarea reziduurilor rezultate din fabricarea detergenților pe sol determină transportul acestora, prin intermediul precipitațiilor, către straturi adânci ale solului, uneori chiar dincolo de pânza freatică. Pentru creșterea eficienței detergenților se adaugă frecvent nitriți și fosfați, substanțe care reduc duritatea apei, dar care, în mediul acvatic, favorizează dezvoltarea excesivă a algelor. Acest proces duce la scăderea conținutului de oxigen dizolvat, făcând imposibilă supraviețuirea faunei acvatice.

În plus, solurile agricole sunt din ce în ce mai poluate cu sulfat de alchilbenzen, provenit din detergenții anionici, care sunt cei mai utilizați la nivel mondial. Aceste probleme de mediu ar putea fi eliminate sau reduse semnificativ prin utilizarea pe scară largă a detergenților biodegradabili (Giagnorio și colab., 2017).

Curățarea ecologică (Green Cleaning)

Curățarea ecologică se referă la utilizarea metodelor și produselor de curățare prietenoase cu mediul, concepute pentru a proteja sănătatea oamenilor și a menține calitatea mediului înconjurător. Aceste produse evită substanțele chimice toxice și compușii organici volatili care pot provoca probleme respiratorii, dermatologice sau alte efecte negative asupra sănătății.

Conceptul include nu doar utilizarea produselor biodegradabile, ci și modul în care acestea sunt produse, ambalate și distribuite. Dacă procesul de fabricație este ecologic, iar produsul final este biodegradabil, acesta poate fi etichetat ca „green” sau „eco-friendly”, evidențiind beneficiile pentru mediu și sănătate (Aydin și colab., 2016).

Piața detergenților

Piața detergenților este în continuă creștere la nivel global, înregistrând cerere ridicată în special în Asia, Europa și America de Nord. În ceea ce privește tipurile de detergenți, cei anionici domină vânzările, urmați de detergenții non-ionici, în timp ce detergenții biodegradabili reprezintă încă o cotă de piață foarte redusă.

Din punct de vedere al aplicabilității, cei mai folosiți sunt detergenții pentru curățarea industrială, datorită capacității lor de a elimina eficient murdăria și depunerile persistente. Urmează detergenții pentru igiena personală și curățarea locuințelor, cei pentru igiena animalelor și, în unele cazuri, detergenții utilizați ca aditivi în combustibili, pentru menținerea curățeniei motoarelor și creșterea performanței.

6.2. Lubrifianți și biolubrifianți

Lubrifianții sunt compuși chimici care reduc fricțiunea dintre două suprafețe aflate în contact și diminuează cantitatea de căldură generată prin frecarea acestora în timpul mișcării. Aceștia protejează suprafețele de uzură și contribuie la eficiența energetică a mecanismelor. Modul de acțiune al lubrifianților este ilustrat în Fig. 23.

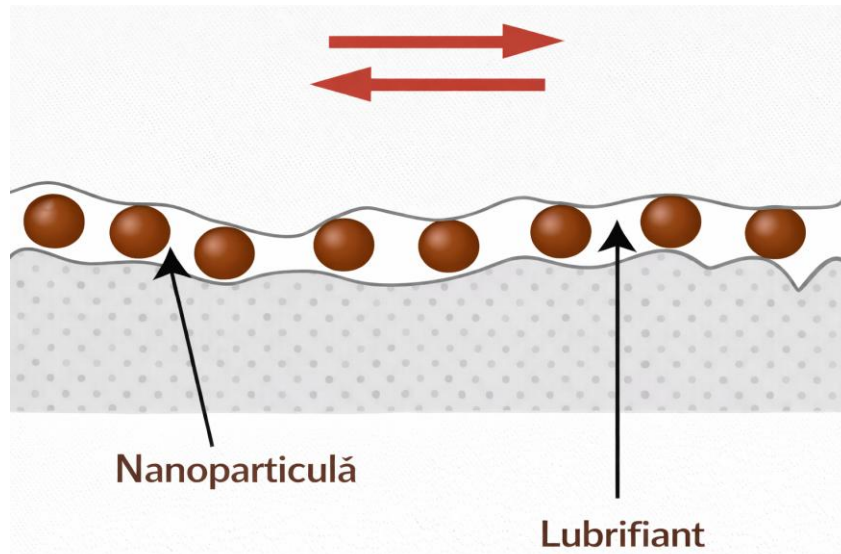


Figura 23. Modul de acțiune al lubrifianților (modificat după Liu și colab., 2019)

Biolubrifianții sunt lubrifianți derivați din surse vegetale, cum ar fi uleiurile vegetale (de exemplu, ulei din semințe de rapiță), esteri sintetici obținuți din uleiuri modificate sau compuși derivați din uleiuri minerale. Aceștia pot fi utilizați singuri sau amestecați cu uleiuri minerale, în funcție de aplicație.

Unii biolubrifianți sunt biodegradabili și nu prezintă toxicitate, ceea ce îi face mai prietenoși cu mediul comparativ cu lubrifianții tradiționali pe bază de produse petroliere. Proprietățile lor ecologice și de siguranță îi recomandă pentru aplicații industriale, agricole și de transport în care impactul asupra mediului trebuie redus (Scharf și Prasad, 2013).

Proprietățile biolubrifianților

Biolubrifianții prezintă o serie de proprietăți care îi diferențiază de lubrifianții minerali tradiționali și le conferă avantaje importante în aplicațiile industriale și mecanice. Aceștia au un timp de viață mai lung și o capacitate de lubrifiere ridicată, contribuind la reducerea uzurii și prelungirea duratei de viață a echipamentelor.

Toxicitatea redusă îi face siguri pentru mediu și pentru utilizator, iar indexul de vâscozitate mare asigură o lubrifiere stabilă pe intervale largi de temperatură. De asemenea, biolubrifianții au o temperatură de aprindere ridicată, ceea ce le conferă siguranță în operare la temperaturi înalte.

Majoritatea biolubrifianților sunt sensibili la oxidare, din cauza conținutului de acizi grași polinesaturați, precum acizii linoleic și linolenic. Cu toate acestea, beneficiile lor – durată de viață crescută a echipamentelor și performanțe superioare – compensează costul mai ridicat comparativ cu lubrifianții minerali clasici (Scharf și Prasad, 2013).

Utilizările biolubrifianților

Biolubrifianții sunt utilizați pentru înlocuirea lubrifianților minerali tradiționali, având avantajul de a nu fi toxici și contribuind la protejarea resurselor fosile. În ciuda beneficiilor lor, utilizarea pe scară largă este încă limitată din cauza costului mai ridicat comparativ cu lubrifianții clasici.

Acești compuși sunt folosiți într-o gamă variată de aplicații industriale și mecanice, printre care: fluide de tăiere, lubrifianți pentru drujbe, uleiuri hidraulice, uleiuri pentru motoare și uleiuri pentru foraje.

Cea mai mare aplicabilitate a biolubrifianților se înregistrează în sistemele hidraulice mobile, urmată de industria construcției de mașini în general și de cea a mașinilor agricole. Această distribuție evidențiază rolul important al biolubrifianților în reducerea impactului asupra mediului în sectoare cu consum ridicat de lubrifianți (Scharf și Prasad, 2013).

Piața de lubrifianți

Piața lubrifianților este în creștere constantă, cu exemple semnificative în Germania, unde s-a înregistrat o creștere anuală de aproximativ 12% în ultimii patru ani. Tendința de expansiune se observă și la nivelul Uniunii Europene, ceea ce ar putea conduce, pe termen mediu, la scăderea prețurilor. În 2020, piața UE a crescut cu 3,6% comparativ cu anul anterior.

În ceea ce privește biolubrifianții, nu toate produsele comercializate în UE sunt pe bază exclusivă de uleiuri vegetale; unele sunt amestecuri cu esteri sintetici sau chiar cu uleiuri petroliere. Teoretic, aproximativ 90% din lubrifianții utilizați în UE ar putea fi înlocuiți cu biolubrifianți pe bază de uleiuri vegetale, reducând astfel impactul asupra mediului.

Distribuția pieței variază semnificativ între țările UE: Germania reprezintă aproximativ 15% din piață, Scandinavia 11%, în timp ce Franța, Spania și Regatul Unit au cote mai mici de sub 1%. În unele țări europene, utilizarea biolubrifianților tradiționali a fost restricționată sau interzisă, în special în cazul produselor care ar putea ajunge în soluri sau ape, pentru a proteja mediul acvatic și terestru.

Aditivi pentru lubrifianți

Pentru a crește performanța și durabilitatea lubrifianților, aceștia pot conține diverși aditivi cu rol specific. Dintre aceștia bioinhibitorii ruginii și coroziunii sunt cei mai importanți pentru asigurarea protecției echipamentelor. Bioinhibitorii de rugină previn formarea ruginii pe suprafețele metalice, protejând echipamentele împotriva degradării mecanice.

Bioinhibitorii coroziunii acționează împotriva oxidării metalelor, menținând integritatea componentelor și reducând uzura.

Biodetergenții și biodispesanții sunt incluși pentru a păstra curățenia suprafețelor motoarelor și a sistemelor mecanice, prevenind depunerea materialelor rezultate din oxidare sau din alte procese chimice. Acești aditivi contribuie la funcționarea optimă a echipamentelor și prelungesc durata de viață a lubrifianților (Li și colab., 2022).

Rolul aditivilor în lubrifianți

Aditivii din lubrifianți au un rol esențial în creșterea performanței și durabilității acestora. În primul rând, ei asigură protecția suprafețelor, prevenind coroziunea, rugina și uzura mecanică a componentelor metalice.

În al doilea rând, aditivii contribuie la îmbunătățirea performanței echipamentelor, menținând suprafețele curate și reducând frecarea și acumularea de depuneri. Aceasta permite funcționarea mai eficientă a sistemelor hidraulice, motoarelor și altor mecanisme.

În plus, aditivii protejează lubrifianții împotriva degradării, prevenind oxidarea, polimerizarea nedorită sau alterarea proprietăților chimice și fizice ale uleiurilor, ceea ce extinde durata lor de viață și menține stabilitatea performanțelor pe termen lung (Li și colab., 2022).

Blenduirea lubrifianților minerali cu uleiuri compuse

Blenduirea lubrifianților minerali constă în amestecarea acestora cu uleiuri vegetale sau grăsimi animale, pentru a obține lubrifianți cu proprietăți îmbunătățite. Această combinație permite reducerea fricțiunii dintre suprafețele în mișcare, fără a afecta vâscozitatea și stabilitatea lubrifianților. Metoda combină avantajele lubrifianților minerali – stabilitate și rezistență termică – cu cele ale componentelor naturale, care sporesc capacitatea de lubrifiere și fac produsul mai prietenos cu mediul. Astfel, blenduirea este o soluție eficientă pentru obținerea unor lubrifianți performanți, cu durată de viață crescută și impact ecologic redus (Basiron și colab., 2023).

Capitolul 7

Bioplastic

Bioplasticele sunt materiale plastice obținute din surse regenerabile de biomasă, precum plantele (porumb, cartofi, trestie de zahăr), algele sau deșeurile organice. Acestea sunt produse cu ajutorul proceselor biologice și al microorganismelor, care transformă materia primă naturală în polimeri. Bioplasticele reprezintă o alternativă mai sustenabilă la materialele plastice convenționale, fabricate din petrol și derivați petrochimici, contribuind la reducerea dependenței de resurse fosile și la diminuarea impactului asupra mediului.

Surse de materii prime pentru obținerea bioplasticului

Bioplasticele pot fi obținute dintr-o varietate largă de materii prime regenerabile, provenite în principal din surse naturale sau din deșeuri organice. Printre cele mai importante surse se numără grăsimile și uleiurile vegetale, care sunt utilizate în sinteza anumitor polimeri biodegradabili. Amidonul de porumb reprezintă una dintre cele mai răspândite materii prime, datorită disponibilității sale ridicate și a capacității de a fi ușor transformat prin procese biologice. De asemenea, resturile vegetale precum paie, așchiile de lemn și rumegușul constituie surse valoroase de celuloză, un polimer natural ce poate fi prelucrat pentru obținerea bioplasticelor. Deșeurile alimentare reciclate și diverse produse agricole oferă o alternativă sustenabilă, contribuind la reducerea cantității de deșeuri și la valorificarea resurselor care altfel ar fi irosite.

Pe lângă materiile prime naturale, bioplasticele pot fi obținute și din produse din plastic reutilizabile, cum ar fi sticlele și containerele din plastic, prin procese de reciclare și conversie chimică sau biologică. Derivații glucidelor, precum amidonul, celuloza și acidul lactic, joacă un rol esențial în fabricarea bioplasticelor, fiind precursori importanți ai polimerilor biodegradabili.

Acidul polilactic (PLA) și poli-3-hidroxibutiratul (PHB) sunt exemple de biopolimeri frecvent utilizați în producția bioplasticelor. PLA este obținut prin fermentarea zaharurilor, în timp ce PHB este produs de anumite microorganisme ca material de rezervă energetică. Spre deosebire de acestea, plasticul convențional este un polimer sintetizat din petrol sau metan, resurse neregenerabile, având un impact negativ semnificativ asupra mediului (Shah și colab., 2021).

7.1. Proprietățile bioplasticului

Bioplasticele prezintă o serie de proprietăți care le fac potrivite pentru utilizări diverse, de la ambalaje până la aplicații medicale. Una dintre proprietățile importante este flexibilitatea, care permite modelarea ușoară a materialului în diferite forme, fără a se rupe. Această caracteristică este esențială pentru producerea foliilor, pungilor sau ambalajelor flexibile.

Durabilitatea bioplasticelor asigură o rezistență mecanică adecvată în timpul utilizării, permițându-le să suporte solicitări precum întinderea sau presiunea. În același timp, printabilitatea reprezintă capacitatea materialului de a fi imprimat cu ușurință, facilitând aplicarea etichetelor, simbolurilor sau informațiilor necesare pe ambalaje.

Multe tipuri de bioplastice se remarcă prin transparență, o proprietate importantă pentru ambalarea produselor alimentare, deoarece permite vizualizarea conținutului. De asemenea,

bioplasticele pot fi impermeabile, protejând produsele de umiditate și de contactul cu aerul, ceea ce contribuie la menținerea calității acestora.

Rezistența termică variază în funcție de tipul de bioplastic, unele materiale putând rezista la temperaturi moderate fără a se deforma. O altă proprietate importantă este nontoxicitatea, bioplasticele fiind sigure pentru contactul cu alimentele și pentru utilizări medicale, deoarece nu eliberează substanțe nocive.

În plus, una dintre cele mai importante proprietăți ale bioplasticelor este biodegradabilitatea. Aceasta permite materialelor să se descompună în mod natural sub acțiunea microorganismelor, în condiții specifice, reducând impactul negativ asupra mediului comparativ cu materialele plastice convenționale.

Biodegradabilitatea bioplasticului

Atât bioplasticele, cât și unele tipuri de plastic convențional pot fi biodegradabile, însă bioplasticele se descompun, în general, mai ușor și mai rapid în condiții specifice, precum solul, mediile acvatice sau compostul. Gradul de biodegradabilitate este influențat în mod direct de structura chimică și de compoziția materialului.

Cele mai eficiente medii pentru biodegradare sunt solul și compostul, datorită diversității și activității ridicate a microorganismelor care accelerează procesul de descompunere. Biocompostarea este o metodă eficientă nu doar pentru degradarea bioplasticelor, ci și pentru reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră. Procesul de biodegradare prin compostare poate fi intensificat prin creșterea temperaturii și prin adăugarea de substanțe nutritive, precum zaharurile solubile, care stimulează activitatea microorganismelor. În schimb, degradarea bioplasticelor în sol necesită, de obicei, temperaturi mai ridicate și un interval de timp mai îndelungat.

Unele tipuri de bioplastice se pot degrada mai ușor în mediile acvatice sau marine, însă acest proces poate avea efecte negative asupra ecosistemelor respective, afectând organismele vii și echilibrul natural al mediului (Sidek și colab., 2019).

Avantajele bioplasticelor

Bioplasticele prezintă numeroase avantaje față de materialele plastice convenționale, începând cu necesarul mai redus de energie pentru producerea și degradarea acestora. Procesele de obținere a bioplasticelor implică, în general, temperaturi mai scăzute și tehnologii mai eficiente din punct de vedere energetic, comparativ cu cele utilizate în industria petrochimică.

Un alt avantaj important este reducerea emisiilor de dioxid de carbon (CO₂). Deoarece materiile prime utilizate sunt de origine vegetală, acestea absorb CO₂ din atmosferă în timpul creșterii, contribuind la echilibrarea emisiilor generate pe parcursul ciclului de utilizare al bioplasticelor. În același timp, emisiile de gaze cu efect de seră sunt mai scăzute, ceea ce ajută la diminuarea impactului asupra schimbărilor climatice.

Bioplasticele implică, de asemenea, un consum mai redus de apă în procesul de producție, mai ales atunci când sunt utilizate deșeuri agricole sau resturi organice ca materii prime. Acest aspect este deosebit de important în contextul actual al gestionării responsabile a resurselor naturale.

Un obiectiv major al dezvoltării bioplasticelor este înlocuirea plasticelor convenționale cu alternative mai sustenabile. Prin utilizarea materiilor prime regenerabile și reutilizabile, bioplasticele contribuie la conservarea resurselor din zăcămintele fosile, în special a petrolului, reducând dependența de surse neregenerabile și sprijinind tranziția către o economie circulară și durabilă (Sidek și colab., 2019).

Dezavantajele bioplasticelor

Unul dintre principalele dezavantaje ale bioplasticelor este costul mai ridicat de producție comparativ cu plasticul convențional. Tehnologiile utilizate pentru obținerea bioplasticelor sunt încă în curs de dezvoltare, iar materiile prime pot fi mai scumpe, ceea ce influențează prețul final al produselor.

Un alt aspect negativ este competitivitatea cu producția alimentară. Unele bioplastice sunt fabricate din plante agricole precum porumbul sau trestia de zahăr, ceea ce poate duce la utilizarea terenurilor agricole pentru scopuri industriale în loc de producția de alimente, afectând securitatea alimentară.

Biodegradabilitatea bioplasticelor este adesea condiționată de factori specifici. Multe tipuri de bioplastice necesită condiții controlate de compostare industrială (temperaturi ridicate și umiditate optimă) pentru a se degrada eficient, iar în mediul natural procesul poate fi foarte lent sau incomplet.

De asemenea, bioplasticele pot avea proprietăți mecanice și termice inferioare față de materialele plastice convenționale. Unele tipuri sunt mai puțin rezistente la temperaturi ridicate sau la solicitări mecanice, limitând domeniile de utilizare.

Un alt dezavantaj este lipsa infrastructurii adecvate pentru colectare și reciclare. Bioplasticele pot fi dificil de separat de plasticul tradițional, iar amestecarea acestora în fluxurile de reciclare poate reduce calitatea materialului reciclat.

În plus, deși sunt considerate mai prietenoase cu mediul, anumite bioplastice pot avea un impact negativ asupra ecosistemelor dacă ajung în medii acvatice sau marine, unde degradarea lor poate afecta organismele vii (Sidek și colab., 2019).

7.2. Utilizările bioplasticelor

Bioplasticele sunt utilizate într-o gamă largă de domenii, datorită proprietăților lor variate și impactului redus asupra mediului. Una dintre cele mai frecvente utilizări este în ambalajele de unică folosință, precum pungii, folii sau recipiente pentru alimente, unde contribuie la reducerea cantității de deșeuri plastice persistente.

De asemenea, bioplasticele sunt folosite pentru veselă și tacâmuri de unică folosință, precum farfuriile, pahare sau linguri, precum și pentru paie pentru băut, fiind o alternativă ecologică la produsele din plastic convențional. În multe țări, utilizarea acestora este încurajată sau chiar impusă prin legislație, cum este cazul plaselor biodegradabile, obligatorii în anumite state, de exemplu în Italia, încă din anul 2011.

În domeniul tehnologic, bioplasticele sunt utilizate la fabricarea plasticelor electroactive, capabile să conducă curentul electric, având aplicații în electronică și senzori. Totodată, acestea sunt folosite pentru produse de grădinarit, precum ghivece biodegradabile sau folii pentru sol, care se pot degrada natural după utilizare.

Un domeniu deosebit de important este cel al aplicațiilor biomedicale, unde bioplasticele sunt utilizate pentru realizarea de fire de sutură, implanturi temporare sau sisteme de eliberare controlată a medicamentelor, datorită biocompatibilității și nontoxicității lor. În plus, ele sunt larg utilizate în produse de igienă sanitară, precum tampoane, scutece sau mănuși de unică folosință.

Printre exemplele de bioplastice utilizate pe scară largă se numără bio-PE, bio-PET, bio-propilenă, bio-PP și bio-nylon, care pot înlocui materialele plastice convenționale în numeroase aplicații. Deși bioplasticele nu sunt obținute prin reacții chimice tradiționale, avantajul lor constă în

faptul că pot fi procesate folosind infrastructura industrială existentă, ceea ce facilitează integrarea lor în producția actuală (Narancic și colab., 2020).

În plus, bioplasticele prezintă proprietăți unice și, în unele cazuri, superioare celor ale plasticelor tradiționale obținute din materii prime fosile, oferind performanțe bune și o alternativă sustenabilă pentru viitor.

7.3. Tipuri de bioplastice

Bioplasticele pot fi clasificate în funcție de natura materiei prime utilizate și de structura chimică a polimerilor obținuți ((Shah și colab., 2021). Una dintre cele mai cunoscute categorii este reprezentată de **bioplasticele pe bază de amidon**, obținute în principal din porumb, cartofi sau grâu. Acestea sunt biodegradabile, ușor de prelucrat și utilizate frecvent pentru ambalaje și produse de unică folosință, însă pot avea o rezistență mecanică mai redusă.

Bioplasticele pe bază de celuloză sunt obținute din lemn, bumbac sau alte resturi vegetale și se remarcă printr-o bună rezistență mecanică și transparență. Acestea sunt utilizate în special în ambalaje, folii și fibre textile biodegradabile.

O altă categorie importantă este cea a **bioplasticelor pe bază de proteine**, fabricate din proteine naturale precum cazeina, proteina din soia sau glutenul. Aceste materiale sunt biodegradabile și biocompatibile, fiind utilizate mai ales în ambalaje alimentare și aplicații biomedicale.

Poliesterii alifatici, cum ar fi acidul polilactic (PLA) și polihidroxiacanoații (PHA), sunt biopolimeri obținuți prin fermentație microbiană. Aceștia sunt printre cele mai utilizate bioplastice datorită biodegradabilității și proprietăților bune, fiind folosiți în ambalaje, obiecte imprimate 3D și produse medicale.

Poliamida 11 (PA 11) este un bioplastic obținut din ulei de ricin, având proprietăți mecanice și termice superioare. Deși nu este biodegradabil, este considerat un bioplastic deoarece provine din surse regenerabile și este utilizat în industria auto și electronică.

Polietilena bio-derivată (bio-PE) este produsă din bioetanol obținut din plante, având proprietăți identice cu polietilena convențională. Acest tip de bioplastic este reciclabil și utilizat pe scară largă în ambalaje și recipiente, fără a necesita modificări ale infrastructurii industriale.

Polihidroxiuretanii reprezintă o clasă emergentă de biopolimeri obținuți din surse regenerabile, care pot înlocui poliuretanul convențional în aplicații precum spume, adezivi și pelicule de acoperire, având un impact redus asupra mediului.

Polimerii derivați din lipide sunt obținuți din grăsimi și uleiuri vegetale și sunt utilizați în aplicații speciale, inclusiv în domeniul medical și farmaceutic, datorită flexibilității și biocompatibilității lor.

În final, **polimerii obținuți din materii prime modificate genetic** sunt produși cu ajutorul microorganismelor modificate genetic, capabile să sintetizeze polimeri biodegradabili într-un mod mai eficient. Această categorie este intens cercetată, având un potențial ridicat pentru dezvoltarea unor bioplastice performante și sustenabile.

Bioplastice pe bază de amidon

Amidonul termoplastic este cel mai utilizat tip de bioplastic, reprezentând aproximativ 50% din piața bioplasticelor. Datorită capacității sale de a absorbi umiditatea, este adecvat pentru aplicații precum învelișurile farmaceutice, de exemplu capsulele pentru medicamente. Totuși, fiind

un material fragil, necesită adăugarea de compuși plastifianți, precum glicerolul, glicolul sau sorbitolul, care îmbunătățesc flexibilitatea și stabilitatea termică.

Amidonul termoplastic poate fi prelucrat prin metode uzuale, precum extrudarea, turnarea prin injecție, turnarea prin compresie sau turnarea în soluție. Amidonul cu un conținut ridicat de amiloză oferă proprietăți mecanice superioare, însă prezintă o procesabilitate mai redusă din cauza temperaturii ridicate de gelatinizare și a vâscozității mari în stare topită.

Pentru îmbunătățirea performanțelor, bioplasticele pe bază de amidon sunt adesea blenduite cu poliesteri biodegradabili, precum acidul polilactic sau policaprolactona (ex. Ecoflex – BASF), obținându-se materiale complet biodegradabile. În combinație cu poliolefine, se obțin produse nebiodegradabile, dar cu o amprentă de carbon mai redusă decât materialele plastice pe bază de petrol. Aceste bioplastice sunt utilizate în principal pentru ambalaje alimentare, ambalaje pentru reviste, ambalaje cu bule și nanocomposite (Shah și colab., 2021).

Bioplastice pe bază de celuloză

Bioplasticele pe bază de celuloză sunt obținute în principal sub formă de esteri ai celulozei, precum acetatul de celuloză și nitroceluloza, precum și derivații acestora, de exemplu celuloidul. Celuloza poate dobândi proprietăți termoplastice doar în urma unor modificări chimice ample, acetatul de celuloză fiind cel mai cunoscut exemplu, însă costul ridicat limitează utilizarea sa pe scară largă în ambalaje.

Fibrele de celuloză sunt frecvent utilizate ca agenți de armare, deoarece pot îmbunătăți proprietățile mecanice ale bioplasticelor pe bază de amidon, reducând permeabilitatea la gaze și crescând rezistența la apă. În plus, cercetări recente au dus la obținerea unor bioplastice pe bază de celuloză prin metoda presării la cald, evidențiind potențialul acestui material pentru aplicații sustenabile (Shah și colab., 2021).

Bioplastice pe bază de proteine

Se pot utiliza proteine din diferite surse cum sunt glutenul din grâu, cazeina. Proteinele conferă proprietăți biodegradabile produșilor polimerici. Proteina din soia, este utilizată ca sursă de bioplastic de mai bine de 100 de ani (ex. produse din panelul de comandă al mașinilor Ford). Bioplasticul pe bază de proteină din soia prezintă unele dezavantaje ca de exemplu, sensibilitate la apă, cost relativ mare. Proteina din soia este amestecată cu poliesteri biodegradabili, pentru a îmbunătăți prețul de cost și sensibilitatea la apă (Felix și colab., 2017). De asemenea, proteina din soia este adesea blenduită cu poliesteri biodegradabili, ceea ce îmbunătățește atât durabilitatea la umiditate, cât și costul materialului, menținând în același timp caracterul ecologic (Shah și colab., 2021).

Poliesterii alifatici

Reprezintă o clasă importantă de polimeri biodegradabili, obținuți în principal din resurse regenerabile, prin procese biotehnologice. Aceștia se remarcă prin biodegradabilitate ridicată, biocompatibilitate și proprietăți mecanice comparabile cu ale materialelor plastice convenționale, ceea ce îi face atractivi pentru aplicații industriale și de mediu.

Dintre cei mai cunoscuți poliesteri alifatici se disting polihidroxicanoații (PHA), o familie de polimeri produși de diverse microorganisme ca rezerve intracelulare de energie. Un reprezentant important al acestei clase este poli-3-hidroxi-butiratul (PHB), caracterizat prin rigiditate ridicată și biodegradabilitate excelentă, fiind utilizat în ambalaje biodegradabile și aplicații biomedicale. Un alt polimer relevant este polihidroxihexanoatul (PHH), care prezintă o flexibilitate mai mare

comparativ cu PHB, ceea ce îi extinde domeniul de utilizare în aplicații unde sunt necesare elasticitate și rezistență la impact.

Polihidroxicanoați (PHA)

Polihidroxicanoații (PHA) sunt poliești liniari produși de microorganisme prin fermentație, utilizând glucide și lipide, în condiții de exces de carbon și deficit de elemente precum fosfor, azot sau sulf. În celule, PHA funcționează ca un compus de stocare a carbonului și energiei, formând granule intracelulare (Shah și colab., 2021).

Peste 250 de microorganisme sunt capabile să producă diferite tipuri de PHA, cu lanțuri scurte (3–5 atomi de carbon) sau lanțuri lungi (6–14 atomi de carbon). De exemplu, *Alcaligenes eutrophus* produce PHA cu granule ce reprezintă peste 80% din greutatea celulară uscată. La nivel industrial, procesul este optimizat, iar polieștii sunt extrași și purificați din mediul de cultură, companii precum cele care utilizează *Ralstonia eutropha* fiind lideri în producție.

Diversitatea chimică a PHA este mare: prin combinarea a peste 150 de monomeri diferiți se pot obține materiale cu proprietăți extrem de variate. În general, PHA sunt mai ductili și mai puțin elastici decât alte tipuri de plastic și, cel mai important, sunt biodegradabili. Datorită biocompatibilității lor, PHA sunt folosiți extensiv în industria medicală, pentru aplicații precum fire de sutură, implanturi sau sisteme de eliberare a medicamentelor.

Producerea PHA

Dintre numeroasele microorganisme capabile să producă PHA, doar câteva sunt utilizate la scară comercială, printre care: *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latus*, *Pseudomonas oleovorans*, *Bacillus megaterium*, *Azotobacter vinelandii*, și *E. coli* recombinată, care poate produce 101 g/L masă celulară uscată, din care 80% este PHB, în 39 de ore, prin fermentație pe mediu cu ulei mineral. Mediul de cultură pentru producerea PHA conține de obicei glucoză, zaharoză, n-alcani, n-alcooli sau acizi organici (Prados și Maicas, 2016).

Biodegradarea PHA

Biodegradarea PHA are loc mai rapid în condiții anaerobe și mai lent în medii aerobe, inclusiv în apa marină. Procesul depinde de factori precum temperatura, lumina, umiditatea, suprafața de expunere, pH-ul și activitatea microbiană. Microorganismele degradatoare colonizează suprafața particulelor de PHA și secretă enzime specifice, numite PHA-depolimeraze, care descompun polimerul (Jendrossek și Handrick, 2002).

Reacțiile de biodegradare sunt:

- Aerob: $\text{PHA} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Anaerob: $\text{PHA} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$

Poli-3-hidroxi-butirat (PHB)

PHB este un poliester produs de anumite bacterii atunci când cresc pe medii bogate în glucoză, amidon de porumb sau ape menajere cu nutrienți. Este cel mai comun tip de PHA și a fost observat pentru prima dată în celulele de *Bacillus megaterium*, fiind ulterior produs industrial cu ajutorul bacteriei *Alcaligenes eutrophus*.

PHB prezintă caracteristici similare cu polipropilena convențională, fiind un material termoplastic și un elastomer, cu temperaturi de topire cuprinse între 40 și 180 °C. Acesta poate fi

prelucrat în filme transparente, cu puncte de topire peste 130 °C, care sunt complet biodegradabile, fără a lăsa reziduuri în mediul înconjurător. La nivel comercial, PHB este cunoscut sub denumirea BIOPOL și este utilizat pentru fabricarea filmelor de împachetare, plaselor biodegradabile, vaselor și sticlelor de unică folosință, reprezentând o alternativă sustenabilă la plasticul tradițional pe bază de petrol (Shah și colab., 2021).

Polimeri ai acidului lactic – acidul polilactic (PLA)

PLA este un bioplastic transparent obținut din porumb sau dextroză. Procesul de producție implică hidrolizarea poliglucidelor până la glucoză, care este apoi fermentată pentru a genera acid lactic, ce se polimerizează pentru a forma PLA. Materialul este similar cu plasticul convențional derivat din petrol, dar prezintă avantajul major de a se degrada în produse netoxice, reducând impactul asupra mediului.

Din punct de vedere al proprietăților fizice, PLA are o rezistență la impact mai scăzută decât plasticul obișnuit, însă compensează prin rezistență termică și proprietăți de barieră superioare, ceea ce îl face eficient pentru împiedicarea trecerii aerului și a gazelor. PLA și blendurile sale sunt utilizate pe scară largă în fabricarea de filme, fibre, containere de plastic, pahare și sticle. De asemenea, PLA este cel mai răspândit tip de plastic filamentos utilizat în imprimarea 3D, fiind folosit frecvent pentru realizarea de obiecte și produse de uz casnic (Shah și colab., 2021).

Poliamida 11 – P11

Poliamida 11 este un polimer derivat din ulei natural, comercializat de compania Arkema sub denumirea Rilsan B. Deși nu este biodegradabilă, producția sa necesită un consum redus de resurse și generează emisii minime de gaze cu efect de seră. Materialul se remarcă prin rezistență termică superioară altor poliamide, ceea ce îl face potrivit pentru aplicații de înaltă performanță. P11 este utilizată în numeroase domenii: tuburi pentru combustibili auto, tuburi pneumatice ale frânei de aer, învelișuri antitermice pentru cabluri electrice, conducte flexibile de ulei și gaz, încălțăminte sport, componente electronice și catetere.

Un material similar este Poliamida 410 (PA 410), derivată în proporție de 70% din ulei de ricin și comercializată sub denumirea EcoPaXX. PA 410 combină proprietăți excelente, precum punct de topire ridicat (~250 °C), absorbție redusă a umidității și rezistență chimică deosebită, fiind utilizată în aplicații tehnice care necesită performanțe superioare.

Polietilena bio-derivată

Polietilena bio-derivată este un polimer de etilenă obținut din surse regenerabile. Ea se produce prin fermentație microbiană pe medii care conțin materii prime agricole, precum trestia de zahăr sau porumb, transformând zaharurile în etanol, care este apoi polimerizat în etilenă.

Din punct de vedere chimic și fizic, bioderivatul de polietilenă este identic cu polietilena tradițională, ceea ce înseamnă că nu este biodegradabil, dar poate fi reciclat folosind infrastructura existentă pentru polietilena convențională. Această caracteristică face ca bio-PE să fie o alternativă sustenabilă la plasticul pe bază de petrol, reducând amprenta de carbon fără a compromite proprietățile materialului (Shah și colab., 2021).

Polihidroxiuretani

Polihidroxiuretanii sunt polimeri obținuți prin condensarea poliaminelor cu carbonați ciclici. Acești polimeri reprezintă o alternativă mai sustenabilă la poliuretanii convenționali, deoarece proprietățile lor chimice permit o reducere a impactului asupra mediului.

Spre deosebire de poliuretanii tradiționali cros-linkați, care sunt dificil de reciclat, polihidroxiuretanii cros-linkați sunt în principiu reciclabili. Aceștia pot fi reprocessați și remodelați prin diferite reacții chimice, cum ar fi transcarbamilarea, ceea ce permite reutilizarea materialului fără a compromite structura polimerică sau proprietățile mecanice.

Acest tip de bioplastic promite aplicații în domenii care necesită materiale durabile, flexibile și reciclabile, cum ar fi pelicule pentru acoperire, spume, adezivi și componente tehnice (Shah și colab., 2021).

Polimeri derivați din lipide

O clasă importantă de bioplastice este reprezentată de polimerii obținuți din uleiuri vegetale și grăsimi animale. Din aceste surse se pot produce diverse tipuri de polimeri, precum poliuretani, poliesteri și rășini epoxidice, proiectați să aibă proprietăți comparabile cu materialele plastice convenționale pe bază de petrol.

Această abordare permite obținerea unei mari varietăți de biomonomeri și polimeri din surse naturale diferite, oferind flexibilitate în crearea de materiale cu caracteristici adaptate aplicațiilor dorite. Un potențial promițător îl reprezintă uleiurile derivate din microalge, care oferă avantaje față de uleiurile vegetale tradiționale ca de exemplu, producția este mai eficientă, mai sustenabilă și cu costuri reduse, deschizând noi oportunități pentru dezvoltarea bioplasticelor performante și accesibile (Coles, 2013).

Polimeri din materii prime modificate genetic

Acești polimeri sunt obținuți cu ajutorul organismelor modificate genetic (OGM), inclusiv plante și microorganisme, pentru a evita problemele bioetice asociate cu producerea alimentelor. De regulă, OGM folosite în producția de bioplastice nu sunt destinate consumului alimentar. Cea mai frecvent utilizată materie primă este porumbul transgenic, iar în cercetare s-a utilizat și *Arabidopsis thaliana* modificată genetic, căreia i s-a introdus gena implicată în sinteza bioplasticelor. Această abordare permite creșterea semnificativă a productivității, obținând biopolimeri în cantități mai mari și cu proprietăți mai bune pentru aplicații industriale. Bioplastic se poate obține și cu plante transgenice de plop (Dalton și colab., 2012).

7.4. Producția și piața bioplasticelor

Producția de plastice din materii organice datează încă din secolul XX, însă prima companie dedicată exclusiv bioplasticelor, Marlborough Biopolymers, fondată în 1983, nu a fost profitabilă. Primul succes comercial în acest domeniu a venit cu firma Novamont (Italia), fondată în 1989, care a reușit să dezvolte bioplastice viabile din punct de vedere industrial.

În prezent, piața bioplasticelor reprezintă mai puțin de 1% din totalul producției mondiale de plastic, iar majoritatea tipurilor de bioplastice nu reduc semnificativ emisiile de carbon asociate cu producția lor. În plus, la sfârșitul ciclului de viață, bioplasticele compostabile sau biodegradabile sunt adesea trimise la depozitele de deșeuri, din cauza lipsei infrastructurii de compostare și sortare. În aceste condiții, degradarea anaerobă produce metan, un gaz cu efect de seră.

Costul producției și limitările pieței

Prețul ridicat reprezintă un factor major care limitează răspândirea bioplasticelor, de aceea se caută în permanență strategii de reducere a costurilor de producție (Arikan și Ozsoy, 2015). Prețul

plasticului sintetic, conventional este de ≈ 1 €/kg, cel al PLA de $\approx 3-4$ €/kg. Bioplasticele pe bază de amidon au un preț de cost de $\approx 2-4$ €/kg, pe când costul PHA este de $\approx 3-5$ €/kg

Strategii de reducere a costurilor

Reducerea prețului de producție se poate realiza prin:

1. Utilizarea OGM, pentru creșterea productivității biomonomerilor;
2. Culturile pure, care oferă producții mari de PHA ($\approx 80\%$ PHB/masă celulară uscată), însă implică materii prime scumpe și costuri operaționale ridicate;
3. Culturile mixte, precum nămolul activ, care folosesc substraturi ieftine și costuri reduse, dar generează producții mai mici de PHA ($\approx 60\%$ PHB/masă celulară uscată).

Astfel, extinderea pieței bioplasticelor depinde atât de optimizarea costurilor, cât și de dezvoltarea infrastructurii pentru colectare și compostare, pentru a valorifica avantajele ecologice ale acestor materiale.

Capitolul 8

Nanocompozite, materiale hibrid

Nanocompozitele sunt materiale solide multifazice alcătuite din nanoparticule cu dimensiuni sub 100 nm, de obicei două sau trei tipuri diferite, dispersate într-o matrice de material convențional. O categorie particulară de nanocompozite este reprezentată de materialele hibride, care conțin cel puțin două componente distincte, cel mai adesea una organică și una anorganică. Includerea nanoparticulelor conduce la o îmbunătățire semnificativă a proprietăților materialului, precum tăria mecanică, rezistența la uzură, conductivitatea electrică și conductivitatea termică. Datorită eficienței ridicate a acestor particule la scară nanometrică, sunt utilizate în proporții foarte mici, reprezentând doar 0,5–5% din masa totală a materialului. Nanocompozitele sunt obținute prin nanotehnologii și bionanotehnologii, care permit controlul precis al structurii și distribuției nanoparticulelor în matrice (Al-Mutairi și colab., 2022).

Diferite definiții pentru nanostructuri

- **Nanoparticula** este o particulă solidă cu dimensiuni cuprinse între aproximativ 1 și 100 nm. Aceasta poate fi nanocristalină, poate fi alcătuită din mai multe cristalite sau poate exista sub forma unui singur cristalit.
- **Nanoclusterul** reprezintă un ansamblu de până la aproximativ 50 de atomi sau molecule, cu reactivitate ridicată, datorită dimensiunilor extrem de mici.
- **Nanocoloizii** sunt sisteme lichide stabile în care sunt dispersate particule cu dimensiuni cuprinse între 1 și 1000 nm, fără a se depune în timp.
- **Nanocristalul** este o particulă solidă cristalină de dimensiuni nanometrice, caracterizată printr-o structură internă ordonată.

8.1. Caracteristici generale ale nanocompozitelor

Nanocompozitele sunt materiale formate din una sau mai multe faze discontinue, distribuite uniform într-o fază continuă. Faza continuă, numită matrice, reprezintă materialul de bază și are rolul de a susține structura, de a proteja și de a transfera solicitările mecanice. Faza discontinuă este cunoscută ca material de armare și este constituită din particule, fibre sau foite de dimensiuni nanometrice. Aceasta are rolul de a îmbunătăți proprietățile matricei, precum rezistența mecanică, rigiditatea, stabilitatea termică sau proprietățile funcționale ale materialului final (Al-Mutairi și colab., 2022).

Diferența dintre nanocompozite și materiale hibride

În cazul nanocompozitelor, proprietățile inițiale ale materialelor componente sunt păstrate după procesul de amestecare, însă acestea sunt îmbunătățite datorită efectelor specifice la scară nanometrică. Fiecare componentă își menține identitatea, contribuind la performanțele superioare ale materialului final. În schimb, la materialele hibride, proprietățile finale apar ca rezultat direct al procesului de combinare a componentelor, fără a mai putea fi atribuite clar materialelor inițiale. Astfel, comportamentul materialului este diferit de cel al fiecărei faze luate separat.

Definiția materialelor hibride nu ține cont strict de dimensiunea componentelor individuale sau de natura interacțiunilor dintre acestea, fie ele covalente, electrostatice sau de alt tip. Din acest motiv, în practică, nanocompozitele și materialele hibride sunt adesea considerate echivalente, termenii fiind utilizați interschimbabil în literatura de specialitate.

Avantajele materialelor hibride față de compozitele tradiționale

Materialele hibride oferă avantaje semnificative comparativ cu compozitele clasice, deoarece permit încorporarea nanoparticulelor anorganice cu proprietăți optice, electronice sau magnetice direct în matrici polimerice. Astfel, se obțin materiale cu funcționalități avansate, dificil sau imposibil de realizat prin metodele convenționale. Aceste materiale păstrează proprietățile de bază ale polimerilor, precum flexibilitatea și ușurința în prelucrare, dar prezintă performanțe superioare în ceea ce privește rezistența mecanică, stabilitatea termică și funcționalitatea. În plus, datorită dispersiei uniforme a nanoparticulelor, se poate evita împrăștierea luminii, ceea ce permite obținerea unor materiale hibride omogene și transparente, o caracteristică importantă pentru aplicații optice și electronice (Okpala, 2013).

8.2. Procedee de obținere a nanoparticulelor

Nanoparticulele pot fi obținute printr-o varietate de metode fizice, chimice și fizico-chimice, (Thanh și colab., 2014). Printre acestea amintim:

Reducția chimică este una dintre cele mai utilizate metode și presupune reducerea ionilor metalici la stare solidă, formând nanoparticule fine.

Sinteza micelară inversă utilizează micelii formate în solvenți organici, care acționează ca microreactoare, limitând creșterea particulelor.

Microemulsionarea permite obținerea nanoparticulelor cu dimensiuni uniforme prin dispersia controlată a fazelor lichide.

Procesele sol-gel implică transformarea unei soluții coloidale (sol) într-o rețea solidă (gel), fiind utilizate frecvent pentru obținerea oxidilor metalici.

Coprecipitarea constă în precipitarea simultană a mai multor specii chimice, ducând la formarea de nanoparticule omogene.

Decompoziția compușilor organometalici, unde precursorii se descompun termic sau chimic, formând particule nanometrice.

Procesele de evaporare a soluțiilor permit formarea nanoparticulelor prin îndepărtarea solventului.

Ultrasonicarea utilizează unde ultrasonice pentru a fragmenta particulele mai mari și pentru a favoriza dispersia uniformă.

Încapsularea în matrici precum zeoliții sau argilele, permite stabilizarea nanoparticulelor și prevenirea aglomerării acestora.

Iradieră cu radiații gamma în prezența mediatorilor redox, care declanșează reacții chimice ce duc la formarea controlată a nanoparticulelor, fără utilizarea agenților reducători clasici.

Impedimente în obținerea nanomaterialelor, nanostructurilor

Obținerea nanomaterialelor este îngreunată în primul rând de energia de suprafață foarte ridicată, determinată de raportul mare suprafață/volum. Aceasta favorizează instabilitatea termodinamică a nanoparticulelor și tendința lor de a se aglomera.

Un alt impediment major este controlul dimensiunii și al uniformității nanoparticulelor. Pentru ca materialele să prezinte proprietăți reproductibile, este necesară o distribuție uniformă a dimensiunilor, o morfologie controlată, un grad adecvat de cristalinitate, o compoziție chimică constantă și o microstructură bine definită.

Aglomerarea particulelor reprezintă o problemă frecventă, cauzată de forțele intermoleculare puternice la scară nanometrică. Aceasta poate fi limitată prin utilizarea agenților de stabilizare, a matricilor suport sau a tratamentelor de suprafață.

În plus, controlul morfologiei (formă, aspect, structură internă) este esențial, deoarece influențează direct proprietățile mecanice, optice, electrice și chimice ale nanomaterialelor, dar este dificil de realizat în condiții de sinteză reproducibile (Okpala, 2014).

8.3. Proprietățile nanocompozitelor

Nanoparticulele prezintă un raport suprafață/volum foarte ridicat, ceea ce conduce la modificări semnificative ale proprietăților fizice, chimice și mecanice față de materialele convenționale. Această suprafață extinsă determină o reactivitate crescută și interacțiuni mai intense la nivel de interfață.

În același timp, modul de legare dintre nanoparticule și matrice se schimbă esențial, favorizând o transferare mai eficientă a tensiunilor și o distribuție mai bună a sarcinilor. Ca urmare, materialele compozite obținute pot avea proprietăți mult superioare celor ale componentelor individuale, în unele cazuri atingând creșteri ale durității de până la 1000 de ori față de materialele inițiale.

Nanocompozitele și materialele hibride pot prezenta proprietăți mecanice superioare, precum rezistență crescută la solicitări și o stabilitate structurală îmbunătățită, datorită armării eficiente a matricei cu nanoparticule.

Conductivitatea electrică poate fi controlată prin introducerea de nanoparticule conductive (carbon, metale), permițând obținerea de materiale izolatoare, semiconductoare sau conductoare. De asemenea, permeabilitatea la gaze, apă și hidrocarburi este semnificativ redusă, deoarece nanoparticulele creează căi de difuzie mai lungi și mai complexe.

Nanoparticulele pot conferi proprietăți ignifuge, crescând rezistența la foc, precum și o stabilitate termică mai bună la temperaturi ridicate. Totodată, materialele rezultate prezintă o rezistență chimică sporită, fiind mai puțin afectate de solvenți, acizi sau baze.

În cazul sistemelor omogene, se poate obține o claritate optică ridicată, iar aspectul suprafeței este îmbunătățit, devenind mai uniform și mai neted. Toate aceste proprietăți diferă semnificativ în funcție de natura, dimensiunea și interacțiunile dintre componentele materialului (Okpala, 2013).

Dimensiunea nanoparticulelor în funcție de aplicații

Dimensiunea nanoparticulelor este un factor esențial care determină proprietățile finale ale materialelor și domeniul lor de utilizare. La scară nanometrică, chiar variații foarte mici ale dimensiunii pot conduce la modificări semnificative ale comportamentului fizic și chimic.

Nanoparticulele cu dimensiuni sub 5 nm sunt utilizate în special pentru aplicații catalitice, datorită suprafeței specifice extrem de mari și a numărului ridicat de situri active, care cresc eficiența reacțiilor chimice.

Cele cu dimensiuni sub 20 nm sunt adecvate pentru modificarea durității materialelor magnetice, influențând structura domeniilor magnetice și proprietățile mecanice asociate.

Nanoparticulele cu dimensiuni sub 50 nm sunt folosite pentru controlul indicelui de refracție, fiind importante în aplicații optice și fotonice, unde transparența și proprietățile de propagare a luminii sunt esențiale.

La dimensiuni sub 100 nm, nanoparticulele pot induce superparamagnetism, pot crește rezistența mecanică a materialelor sau pot restricționa mișcările de dislocare în matrice, contribuind astfel la îmbunătățirea performanțelor mecanice și funcționale ale nanocompozitelor.

8.4. Utilizările nanocompozitelor

Nanocompozitele sunt materiale extrem de versatile, datorită proprietăților lor mecanice, electrice, optice și chimice superioare. Ele sunt utilizate în diverse domenii tehnologice și industriale (Okpala, 2014):

- **Condensatori cu film subțire pentru cipuri de calculator** – Nanocompozitele permit realizarea unor filme dielectrice subțiri, cu capacitate ridicată și stabilitate electrică, esențiale pentru microelectronica modernă.
- **Electroliți pentru baterii** – Datorită conductivității ionice și stabilității termice, nanocompozitele îmbunătățesc performanța și durata de viață a bateriilor cu litiu și a altor tipuri de baterii avansate.
- **Piese pentru motoare auto și rezervoare de combustibili** – Proprietățile mecanice și chimice ale nanocompozitelor cresc durabilitatea, rezistența la coroziune și siguranța în medii solicitante.
- **Rotoare și palete** – În turbine și echipamente rotative, nanocompozitele oferă rezistență crescută la uzură, frecare redusă și durabilitate la temperaturi ridicate.
- **Bariere de oxigen și gaze** – Nanocompozitele sunt utilizate pentru a crea straturi de protecție care reduc permeabilitatea la oxigen și alte gaze, prelungind durata de viață a produselor sensibile.
- **Ambalarea produselor alimentare** – Datorită proprietăților de barieră și rezistenței mecanice, nanocompozitele sunt ideale pentru ambalaje care păstrează prospețimea, previn degradarea și protejează alimentele de factori externi.

8.5. Tipuri de nanocompozite

1. Nanocompozite nonpolimerice

- Nanocompozite cu matrice ceramică
- Nanocompozite cu matrice metalică
- Nanocompozite magnetice
- Nanocompozite rezistente la căldură

2. Nanocompozite cu matrice polimerică

1. Nanocompozite nonpolimerice

Nanocompozite cu matrice ceramică

Nanocompozitele cu matrice ceramică sunt materiale în care fibre sau particule ceramice sunt încorporate într-o matrice ceramică. În aceste structuri, ceramica reprezintă faza majoritară și poate fi alcătuită din oxizi, nitrați, silicați sau borați, în timp ce faza secundară este adesea un metal, care

contribuie la îmbunătățirea proprietăților mecanice și funcționale. Un exemplu tipic îl reprezintă compozitele ceramice-metalice pe bază de TiO_2 și Cu, care combină duritatea ceramicii cu ductilitatea și conductivitatea metalului.

Aceste nanocompozite sunt utilizate în principal pentru filme subțiri, datorită rezistenței mecanice ridicate, fricțiunii reduse și stabilității chimice și a rezistenței la coroziune. Sunt frecvent aplicate în domenii care necesită materiale durabile și performante, cum ar fi industria electronică, componente mecanice de precizie și protecția suprafețelor funcționale (Siegel și colab., 2001).

Nanocompozite cu matrice metalică

Nanocompozitele cu matrice metalică sunt materiale în care o matrice metalică este armată cu particule sau fibre la scară nanometrică, ceea ce le conferă proprietăți mecanice și funcționale îmbunătățite. Aceste materiale pot fi clasificate în două categorii principale: materiale armate continue, unde armătura formează o rețea interconectată, și materiale armate discontinue, în care armătura este distribuită sub formă de particule sau fibre izolate.

Cele mai cunoscute nanocompozite cu matrice metalică sunt cele armate cu nanotuburi de carbon, care adaugă rezistență mecanică, duritate și conductivitate electrică superioară. Nanotuburile armate pe bază de bisulfid de tungsten au demonstrat proprietăți chiar mai bune decât nanotuburile de carbon, oferind performanțe excepționale în aplicații de înaltă tehnologie.

Un alt tip special de nanocompozite metalice este cel al nanocompozitelor energetice, realizate prin metode hibride sol-gel pe o bază de silice. Combinarea acestora cu oxizi metalici și pudră de aluminiu duce la formarea unor materiale active energetic, utilizate în propulsoare, explozivi și alte aplicații ce necesită eliberare controlată de energie.

Astfel, nanocompozitele cu matrice metalică oferă un echilibru între rezistență mecanică, conductivitate și funcționalitate chimică, fiind foarte apreciate în industria aerospațială, electronică, energetică și în aplicații militare (Malaki și colab., 2019).

Nanocompozite magnetice

Nanocompozitele magnetice sunt materiale care răspund la stimuli externi, precum câmpuri magnetice, electrice sau solicitări mecanice, ceea ce le face extrem de atractive pentru numeroase aplicații tehnologice și științifice. Datorită capacității lor de a reacționa la stimuli magnetici și electrice, aceste materiale sunt foarte versatile și performante.

Acestea sunt utilizate în domenii catalitice, unde, de exemplu, nanoparticulele de paladiu pot crește eficiența reacțiilor chimice, oferind o suprafață activă mare și un control mai bun asupra proceselor catalitice.

În medicină, nanocompozitele magnetice sunt aplicate pentru livrarea și eliberarea țintită a medicamentelor, permițând transportul precis al substanțelor active către țesuturi sau celule specific, reducând efectele secundare.

De asemenea, structurile multistratificate bazate pe nanoparticule magnetice sunt folosite în electronica de înaltă performanță, pentru senzori, memorii magnetice și alte componente funcționale care necesită control fin al proprietăților magnetice și electrice.

Astfel, nanocompozitele magnetice combină proprietăți funcționale, mecanice și chimice avansate, fiind esențiale în cataliză, medicină și aplicații electronice (Barrera și colab., 2019).

Nanocompozite rezistente la căldură și flacără

Nanocompozitele rezistente la temperaturi ridicate sunt materiale concepute pentru a rezista la solicitări termice extreme. Creșterea rezistenței la căldură și la degradare termică se obține prin

încorporarea unor nanoparticule de carbon sau alte materiale termorezistente într-o matrice polimerică. Aceste nanoparticule îmbunătățesc conductivitatea termică, stabilitatea structurală și rezistența materialului la deformare în condiții de temperatură ridicată.

Aceste nanocompozite sunt utilizate în special în medii în care rezistența termică și rezistența la flacără sunt esențiale, cum ar fi componentele din industria aerospațială, auto, electronică sau echipamentele industriale expuse la temperaturi ridicate. În plus, proprietățile lor permit reducerea riscului de incendiu și protecția materialelor și echipamentelor în aplicații critice (Morimune-Moriya și colab., 2021).

Nanocompozite cu matrice polimerică

Nanocompozitele cu matrice polimerică sunt materiale obținute prin încorporarea nanoparticulelor în matrici polimerice, pentru a îmbunătăți proprietățile acestora. Printre nanoparticulele utilizate ca agenți de armare se numără grafenele (straturi bidimensionale de atomi de carbon dispuși în rețele hexagonale), nanotuburile de carbon, bisulfatul de molibden și bisulfatul de tungsten. Acestea sunt frecvent utilizate în fabricarea nanocompozitelor polimerice biodegradabile.

Chiar și în concentrații foarte mici ($\approx 0,2\%$), nanoparticulele conferă nanocompozitelor rezistență mecanică ridicată și greutate redusă. Performanța depinde de tipul nanoparticulelor, de dispersia lor uniformă în matrice și de crosslinkarea polimerului. În general, nanostructurile bidimensionale (ex. grafenele) oferă o armare mai eficientă a matricei polimerice decât cele unidimensionale, iar nanoparticulele anorganice conferă, de regulă, proprietăți mecanice mai bune decât cele pe bază de carbon.

Nanocompozitele cu matrice polimerică prezintă proprietăți superioare față de polimerii inițiali, sunt ignifuge, biodegradabile și extrem de rezistente. În plus, nanocompozitele pe bază de nanotuburi de carbon și grafene permit îmbunătățirea mai multor proprietăți simultan, oferind materiale versatile, cu aplicații diverse: designul de materiale similare țesutului osos, pentru implanturi; terapie celulară și regenerare tisulară; livrarea țintită a medicamentelor; materiale pentru conversia și stocarea energiei.

Astfel, nanocompozitele polimerice combină proprietățile mecanice, funcționale și biologice, oferind soluții performante și multifuncționale pentru industrie și medicină (Fu și colab., 2019).

Polimeri naturali și sintetici utilizați în nanocompozite cu utilizare biomedicală

Nanocompozitele cu matrice polimerică au un rol esențial în biomedicină, deoarece permit combinarea proprietăților mecanice și funcționale cu biocompatibilitatea și biodegradabilitatea.

Polimerii utilizați pot fi naturali sau sintetici, fiecare având avantaje specifice în funcție de aplicație.

Polimeri naturali:

- **Celuloza** – oferă suport structural, biocompatibilitate și poate fi procesată în diferite forme (filme, fibre, hidrogeluri).
- **Alginatele** – polizaharid extras din alge, utilizat în principal pentru hidrogeluri, encapsularea celulelor și eliberarea controlată a medicamentelor.
- **Chitosanul** – derivat din chitina crustaceelor, cu proprietăți antibacteriene și capacitate de formare a filmelor și gelurilor biocompatibile.
- **Colagenul** – proteină structurală naturală, esențială pentru regenerarea țesuturilor și utilizată în matrici pentru implanturi și țesuturi artificiale.

- **Gelatina și fibrina** – proteine cu capacitate de gelificare, utilizate pentru țesuturi artificiale, livrarea medicamentelor și suporturi celulare.

Polimeri sintetici:

- **Poli (vinil alcool) (PVA)** – polimer solubil în apă, utilizat în hidrogeluri și filme biomedicale.
- **Poli (etilen glicol) (PEG)** – polimer hidrofob și hidrofobizabil, utilizat pentru modificarea suprafețelor și pentru creșterea biocompatibilității nanoparticulelor.
- **Poli (caprolactonă) (PCL)** – polimer degradabil lent, utilizat în nanocompozite pentru eliberare controlată de medicamente și implanturi.
- **Poli (lactic-co-glicolic acid) (PLGA)** – copolimer degradabil utilizat pe scară largă în sisteme de livrare a medicamentelor și ingineria țesuturilor.
- **Poli (glicerol sebacat) (PGS)** – polimer biodegradabil cu proprietăți elastice, ideal pentru ingineria cardiovasculară și alte aplicații tisulare.

Alegerea polimerului depinde de biocompatibilitate, degradabilitate, proprietăți mecanice și chimice. În combinație cu nanoparticulele, acești polimeri permit obținerea unor nanocompozite cu performanțe multifuncționale, utilizate pentru implanturi, regenerarea țesuturilor, livrarea controlată a medicamentelor și alte aplicații biomedicale avansate (Zare și Shabani, 2016).

Nanoparticule utilizate în nanocompozite cu utilizare biomedicală

În nanocompozitele destinate aplicațiilor biomedicale, nanoparticulele joacă un rol esențial în conferirea de proprietăți funcționale, mecanice și biologice specifice, precum rezistența mecanică, biocompatibilitatea, eliberarea controlată a medicamentelor și interacțiunea cu celulele. Aceste nanoparticule pot fi clasificate în mai multe categorii principale:

1. Nanoparticule ceramice

- Includ materiale precum oxidul de zirconiu, oxidul de titan, hidroxiapatita și sticla bioactivă.
- Conferă nanocompozitelor rigiditate, stabilitate chimică și proprietăți bioactive, fiind utilizate frecvent în implanturi osoase, proteze dentare și structuri pentru regenerarea țesuturilor.
- Proprietățile lor permit, de asemenea, utilizarea în sisteme de livrare a medicamentelor, unde nanoparticulele ceramice pot controla eliberarea activă a substanțelor terapeutice.

2. Nanoparticule polimerice sau pe bază de oxizi metalici

- Această categorie include nanoparticule sintetice de tip PLGA, PCL, PEG combinate cu oxizi metalici precum Fe_3O_4 , ZnO , TiO_2 .
- Acestea adaugă proprietăți magnetice, antibacteriene, antioxidante și stabilitate mecanică, fiind utile în terapia țintită, imagistică medicală și livrarea controlată de medicamente.
- Nanoparticulele polimerice permit și formarea de hidrogeluri, care imită microstructura naturală a țesuturilor.

3. Nanoparticule pe bază de carbon

- Includ nanotuburi de carbon, grafene și grafene funcționalizate.
- Aceste materiale conferă rezistență mecanică superioară, conductivitate electrică și termică, precum și posibilitatea de interacțiuni cu celulele și biomoleculele.
- Sunt utilizate în aplicații precum matrici pentru țesuturi, livrarea medicamentelor și senzori biomedicali.

Prin combinarea acestor nanoparticule cu polimeri naturali sau sintetici, nanocompozitele biomedicale obțin performanțe multifuncționale, adaptate pentru implanturi, regenerarea țesuturilor, dispozitive de diagnostic și sisteme de terapie țintită, demonstrând astfel potențialul lor remarcabil în medicină modernă (Zare și Shabani, 2016).

Tipuri de nanocompozite polimerice

Nanocompozitele polimerice reprezintă o clasă diversă de materiale obținute prin combinarea polimerilor cu nanoparticule sau alte faze la scară nanometrică. Tipul de nanocompozit se definește prin natura matricei și a fazei armante, ceea ce determină proprietățile finale și aplicațiile lor (Khan și colab., 2016). Principalele tipuri includ:

1. Nanocompozite Polimer/Ceramice

- Acestea sunt obținute prin încorporarea de nanoparticule ceramice (ex. Ba, Ti) într-o matrice polimerică.
- Combină flexibilitatea polimerului cu rigiditatea și rezistența chimică a ceramicii, fiind utile în filme funcționale, senzori și aplicații structurale.

2. Nanocompozite Polimer/Organic/Anorganic

- Constau în fibre polimerice combinate cu nanoparticule nevalente, adică care nu interacționează chimic prin legături covalente directe.
- Aceste materiale oferă rezistență mecanică sporită, stabilitate dimensională și proprietăți optice sau electrice modificate, fiind frecvent utilizate în ambalaje performante și materiale funcționale.

3. Nanocompozite hibride/Organic/Anorganic

- În aceste materiale, nanocristale de CdS sunt integrate într-un polimer conductor, precum poli-N-vinil carbazol.
- Rezultă materiale cu proprietăți optoelectronice și fotonice, potrivite pentru dispozitive optoelectronice, senzori și panouri fotovoltaice.

4. Nanocompozite Polimer/Silicați stratificați

- Exemple: Nylon 6/Montmorillonite/silicat.
- Nanoparticulele stratificate intercalate în matricea polimerică îmbunătățesc rezistența mecanică, bariera la gaze și stabilitatea termică a materialului.

5. Nanocompozite Polimer/Polimer

- Constau în combinații de polimeri diferiți, cum ar fi poli (p-fenilen oxid).
- Aceste nanocompozite permit controlul proprietăților mecanice, termice și chimice prin alegerea polimerilor compatibili și optimizarea microstructurii.

6. Biocompozite

- Combină polimeri naturali precum elastina și colagenul.
- Sunt utilizate în medicină și ingineria țesuturilor, oferind biocompatibilitate, flexibilitate și suport structural pentru regenerarea celulelor și a țesuturilor.

Utilizarea nanocompozitelor polimerice

Nanocompozitele polimerice sunt materiale extrem de versatile, datorită proprietăților mecanice, chimice, termice și funcționale superioare ale polimerilor combinați cu nanoparticulele, având un potențial imens în multiple domenii industriale și biomedicale (Losetty și colab., 2025):

- **Electrocatalizatori în baterii** – Nanocompozitele polimerice sunt utilizate pentru creșterea eficienței electrochimice și pentru economisirea energiei, fiind componente importante în baterii cu litiu și alte tehnologii de stocare a energiei.
- **Materiale ușoare pentru transport** – Reduc greutatea vehiculelor și a aeronavelor, ceea ce conduce la consum redus de combustibil și la emisii mai mici de CO₂.
- **Articulații artificiale și implanturi** – Biocompozitele pe bază de polimeri naturali și sintetici sunt utilizate în chirurgia ortopedică, oferind durabilitate, biocompatibilitate și rezistență la uzură.
- **Fibre nanocompozitive** – De exemplu, nanotuburile de carbon pot fi integrate în materiale textile și compozite pentru creșterea rezistenței mecanice și conductivității electrice.
- **Învelișuri rezistente la uzură și abraziune** – Nanocompozitele conferă protecție mecanică avansată suprafețelor expuse la frecare și solicitări repetate.
- **Împachetarea alimentelor** – Filmele și peliculele nanocompozite reduc permeabilitatea la oxigen și umiditate, crescând durata de conservare și siguranța alimentelor.
- **Tancuri pentru combustibili și rezervoare** – Materialele nanocompozite oferă rezistență chimică și mecanică, prevenind scurgerile și coroziunea.
- **Filme și pelicule funcționale** – Pot fi utilizate în industrie, electronice și aplicații de protecție, datorită proprietăților optice, termice și mecanice superioare.
- **Protecția mediului** – Nanocompozitele pot fi folosite pentru filtrarea poluanților, absorbția chimică sau protecția suprafețelor expuse la medii agresive.
- **Pelicule rezistente la eroziune și coroziune** – Acestea prelungesc durata de viață a componentelor industriale și echipamentelor.

Deși nanocompozitele polimerice au potențialul de a revoluționa toate domeniile industriale, costurile de producție și tehnologiile avansate reprezintă o barieră economică semnificativă pentru țările în dezvoltare, limitând accesul la aceste materiale de ultimă generație.

Capitolul 9

Bionanomateriale

Bionanomaterialele sunt materiale sau structuri cu dimensiuni nanometrice (1–100 nm) care pot conține sau interacționa cu molecule biologice (proteine, ADN, enzime) sau structuri celulare. Acestea sunt concepute pentru a interacționa direct cu organismele vii (om, animale, plante) sau cu mediul înconjurător, având aplicații în medicină, biotehnologie, industrie și protecția mediului.

9.1. Caracteristici generale ale bionanomaterialelor

Caracteristicile principale ale bionanomaterialelor sunt: dimensiuni extrem de mici, comparabile cu cele ale componentelor celulare; biocompatibilitate, astfel încât să nu provoace reacții adverse majore; suprafață specifică mare, care permite legarea moleculelor biologice; funcționalizare chimică, pentru direcționare precisă în organism; proprietăți unice (optice, electrice, mecanice) diferite de materialele clasice.

Autoasamblarea reprezintă capacitatea bionanomaterialelor de a se organiza spontan în structuri bine definite, fără intervenție externă majoră. Acest proces este ghidat de interacțiuni fizico-chimice precum legăturile de hidrogen, forțele electrostatice sau interacțiunile hidrofobe. În natură, autoasamblarea este un proces esențial (ex.: formarea membranelor celulare), iar în bionanotehnologie este exploatat pentru obținerea unor structuri stabile, funcționale și precise, utile în livrarea medicamentelor sau ingineria țesuturilor.

Datorită dimensiunilor nanometrice, bionanomaterialele au o suprafață specifică foarte mare în raport cu volumul lor. Această caracteristică permite o interacțiune intensă cu moleculele biologice și cu structurile celulare, ceea ce duce la o eficiență crescută chiar și în cantități foarte mici. Astfel, ele pot transporta substanțe active direct la ținta dorită, reducând pierderile, efectele secundare și consumul de materiale sau medicamente.

Bionanomaterialele pot fi proiectate să recunoască și să interacționeze doar cu anumite tipuri de celule, țesuturi sau molecule biologice. Această specificitate este obținută prin funcționalizarea suprafeței lor cu liganzi, anticorpi, peptide sau alte molecule bioactive. Datorită acestei caracteristici, ele sunt utilizate în terapii țintite (de exemplu, tratamente anticancer), diagnostic precis și biosenzori, asigurând intervenții controlate și personalizate (Walkowiak și colab., 2025).

9.2. Producerea bionanomaterialelor

Bionanomaterialele sunt obținute prin combinarea biotehnologiilor cu nanotehnologiile, rezultând materiale avansate care îmbină proprietățile biologice cu cele nanostructurate (Walkowiak și colab., 2025).

Producerea bionanomaterialelor prin biotehnologii

Biotehnologiile utilizează sisteme biologice precum microorganismele (bacterii, drojdii, alge), plantele sau enzimele pentru a produce materiale biologice. Aceste organisme pot sintetiza natural biomolecule (proteine, polizaharide, lipide) sau pot fi modificate genetic pentru a genera structuri

specifice la scară nanometrică. De exemplu, anumite bacterii pot produce nanoparticule metalice, iar plantele pot fi folosite pentru sinteza „verde” a nanoparticulelor, un proces ecologic și sustenabil. Materialele obținute astfel sunt, de regulă, biocompatibile și biodegradabile.

Producerea bionanomaterialelor prin nanotehnologii

Nanotehnologiile permit obținerea și controlul structurilor la scară nanometrică, cum ar fi nanoparticulele, nanofibrele sau nanocompozitele. Acestea pot fi fabricate prin metode fizice și chimice care asigură dimensiuni precise, forme controlate și proprietăți specifice. Nanocompozitele rezultă din combinarea materialelor biologice cu nanoparticule anorganice sau polimerice, obținându-se structuri cu funcționalități îmbunătățite, utilizate în medicină, industrie sau protecția mediului.

Integrarea biotehnologiilor cu nanotehnologiile

Prin integrarea celor două domenii, se pot produce bionanomateriale performante, adaptate unor aplicații specifice. Biotehnologiile oferă componente biologice funcționale, iar nanotehnologiile permit organizarea și optimizarea acestora la nivel molecular. Această abordare interdisciplinară asigură controlul precis al proprietăților materialelor și deschide noi perspective în domenii precum medicina personalizată, ingineria țesuturilor și tehnologiile verzi.

9.3. Aspecte importante în dezvoltarea și utilizarea bionanomaterialelor

Sinteza sau selecția nanomaterialelor și structurilor

Un prim aspect esențial îl reprezintă alegerea sau sinteza nanomaterialelor și a structurilor adecvate aplicației dorite. Aceasta presupune controlul dimensiunii, formei, compoziției și stabilității nanomaterialelor. Sinteza trebuie să fie precisă și reproductibilă, astfel încât materialele obținute să aibă proprietăți constante. În unele cazuri, se preferă selecția unor nanostructuri naturale sau bioinspirate, datorită compatibilității lor crescute cu sistemele biologice (Singh și colab., 2021).

Funcționalizarea moleculelor pentru biocompatibilitate

Funcționalizarea presupune modificarea suprafeței nanomaterialelor prin atașarea unor molecule biologice active (proteine, peptide, anticorpi, polimeri biocompatibili). Scopul principal este creșterea biocompatibilității și reducerea reacțiilor adverse ale organismului. În plus, funcționalizarea permite direcționarea specifică a nanomaterialelor către anumite celule sau țesuturi, sporind eficiența și siguranța aplicațiilor medicale (Yıldırım și colab., 2024).

Integrarea nanomaterialelor cu dispozitivele și instrumentele analitice

Pentru a fi utilizate eficient, bionanomaterialele trebuie integrate cu diverse dispozitive și instrumente analitice, precum biosenzori, sisteme de imagistică sau microdispozitive medicale, ceea ce permite detectarea, monitorizarea și controlul proceselor biologice la nivel molecular, facilitând diagnosticarea rapidă și precisă sau evaluarea eficienței tratamentelor (Singh și colab., 2025).

Reproductibilitate și toxicitate

Evaluarea bionanomaterialelor implică analiza reproductibilității procesului de producție, pentru a asigura obținerea constantă a unor materiale cu aceleași proprietăți. De asemenea, este esențială analiza toxicității, atât pe termen scurt, cât și pe termen lung, pentru a identifica

eventualele efecte nocive asupra organismelor vii sau asupra mediului. Aceste studii sunt indispensabile înainte de aplicarea pe scară largă (Yıldırım și colab., 2024).

Implementarea

Implementarea bionanomaterialelor presupune trecerea de la faza de cercetare la utilizarea practică, în aplicații clinice, industriale sau de mediu. Acest proces include testarea în condiții reale, respectarea reglementărilor legale și evaluarea costurilor de producție. O implementare corectă asigură eficiența, siguranța și sustenabilitatea utilizării bionanomaterialelor.

9.4. Domenii de aplicare a bionanomaterialelor

Dezvoltarea de metode și materiale pentru investigare

Bionanomaterialele joacă un rol esențial în dezvoltarea unor metode moderne de investigare în medicină, biologie, chimie și protecția mediului (Zarrabi, 2023). Datorită proprietăților lor speciale, acestea contribuie la obținerea unor sisteme de analiză mult îmbunătățite. Noile sisteme dezvoltate trebuie să fie:

- **Mai sensibile:** bionanomaterialele permit detectarea unor cantități extrem de mici de substanțe biologice sau chimice (markeri biologici, agenți patogeni, poluanți). Dimensiunea nanometrică și suprafața mare de interacțiune cresc semnificativ semnalul detectat, ceea ce duce la o sensibilitate superioară față de metodele clasice de investigare.
- **Mai specifice:** prin funcționalizarea cu molecule biologice (anticorpi, enzime, acizi nucleici), bionanomaterialele pot recunoaște selectiv o anumită moleculă sau un anumit tip de celulă. Această specificitate reduce interferențele și erorile de analiză, permițând identificarea precisă a țintei investigate, chiar și în probe complexe.
- **Multiplex:** bionanomaterialele permit analiza simultană a mai multor parametri sau substanțe într-o singură probă. Această capacitate multiplex este extrem de importantă în diagnostic, unde pot fi detectați mai mulți markeri biologici în același timp, economisind timp, resurse și cantitatea de probă necesară.
- **Mai eficiente:** metodele de investigare bazate pe bionanomateriale sunt mai rapide și mai performante, oferind rezultate precise într-un timp mai scurt. Eficiența crescută se datorează interacțiunilor directe și controlate la nivel molecular, precum și automatizării proceselor analitice.
- **Mai economice:** datorită consumului redus de reactivi și probe, precum și integrării cu dispozitive miniaturizate, metodele bazate pe bionanomateriale sunt mai economice. Acestea reduc costurile analizelor și permit utilizarea pe scară largă, inclusiv în laboratoare cu resurse limitate sau în aplicații de teren.

Implementarea bionanomaterialelor și tehnologiilor în diagnostic

Bionanomaterialele și tehnologiile asociate acestora au un impact major în domeniul diagnosticării moderne, contribuind la depistarea precoce și la tratarea eficientă a bolilor. Datorită proprietăților lor unice, acestea permit dezvoltarea unor metode avansate, precise și minim invazive (Zarrabi, 2023) după cum urmează:

- **Diagnosticul și tratamentul bolilor:** bionanomaterialele sunt utilizate atât pentru diagnostic, cât și pentru tratament, realizând o abordare integrată cunoscută sub numele de

teranostică. Ele permit identificarea timpurie a bolilor, precum cancerul, afecțiunile cardiovasculare sau infecțioase, și pot fi utilizate simultan pentru monitorizarea și tratarea acestora, crescând șansele de succes terapeutic.

- **Deteția rapidă și sensibilă (biomarkeri, imagistică):** prin utilizarea nanoparticulelor funcționalizate, pot fi detectați rapid și cu o sensibilitate ridicată biomarkeri specifici bolilor. În imagistica medicală, bionanomaterialele sunt folosite ca agenți de contrast avansați în tehnici precum RMN, tomografie sau imagistică fluorescentă, oferind imagini mai clare și mai precise, chiar și în stadii incipiente ale bolii.
- **Eliberarea la ținte a teraputicelor:** un avantaj major al bionanomaterialelor este capacitatea de a transporta și elibera substanțe terapeutice direct la locul afectat. Aceste sisteme de livrare țintită reduc efectele secundare ale tratamentelor clasice și cresc eficiența terapiei, medicamentele acționând doar asupra celulelor sau țesuturilor bolnave.

Implementarea bionanomaterialelor și tehnologiilor în dezvoltarea de noi medicamente

Bionanomaterialele joacă un rol important în cercetarea și dezvoltarea de noi medicamente, oferind instrumente avansate pentru studierea proceselor biologice și optimizarea terapiilor (Ramburrun și colab., 2022) ca de exemplu:

- **Înțelegerea și descifrarea unor procese biologice:** prin interacțiunea directă cu moleculele biologice, bionanomaterialele permit observarea și analiza proceselor celulare și moleculare la nivel nanometric. Acest lucru contribuie la o mai bună înțelegere a mecanismelor bolilor și a modului în care substanțele active acționează în organism.
- **Identificarea și validarea de noi ținte proteice pentru posibile terapii:** nanotehnologiile facilitează identificarea proteinelor implicate în apariția și evoluția bolilor. Bionanomaterialele pot fi utilizate pentru testarea interacțiunilor dintre medicamente și ținte proteice, ajutând la validarea acestora ca potențiale ținte terapeutice.
- **Reducerea intervalului de timp pentru dezvoltarea de noi medicamente:** bionanomaterialele contribuie la accelerarea etapelor de cercetare și dezvoltare, reducând astfel timpul necesar pentru descoperirea și optimizarea noilor medicamente.
- **Dezvoltarea de noi medicamente:** bionanomaterialele permit proiectarea unor medicamente inovatoare, cu eficiență crescută și efecte secundare reduse. Acestea pot fi utilizate ca sisteme de livrare controlată sau pot face parte direct din structura noilor terapii.
- **Îmbunătățirea detectării și monitorizării interacțiunilor dintre medicamente:** prin utilizarea nanosenzorilor și a sistemelor analitice avansate, interacțiunile dintre medicamente și moleculele biologice pot fi monitorizate în timp real. Acest lucru ajută la optimizarea dozelor și la creșterea siguranței tratamentelor.

9.5. Bionanomateriale/nanotehnologii utilizate în biologie/medicină

Nanocristale semiconductoare

Quantum Dots (QD)

Quantum Dots sunt nanoparticule semiconductoare cu dimensiuni nanometrice, care prezintă proprietăți optice și electronice speciale, diferite de cele ale materialelor de dimensiuni mai mari. Aceste proprietăți apar datorită efectelor de mecanică cuantică, care influențează comportamentul electronilor la această scară foarte mică.

Atunci când Quantum Dots sunt iluminate cu radiație ultravioletă (UV), electronii lor sunt excitați la un nivel energetic superior. La revenirea acestora la nivelul energetic inițial, se emite o cantitate de lumină, fenomen care face ca QD să fie intens fluorescente. Culoarea luminii emise depinde de dimensiunea nanoparticulei, ceea ce permite obținerea unor semnale optice bine definite. QD sunt utilizate în multe domenii medicale după cum urmează (Pleskova și colab., 2018):

- **Utilizarea QD în imagistica celulară in vivo:** datorită fluorescenței lor intense și stabile, QD sunt utilizate pe scară largă în imagistica celulară. Acestea permit detectarea și vizualizarea organelor celulare, identificarea tumorilor, analiza motilității celulare și monitorizarea traficului intracelular în timp real. Unele aplicații ale QD în domeniul biomedical sunt ilustrate în Fig. 24.

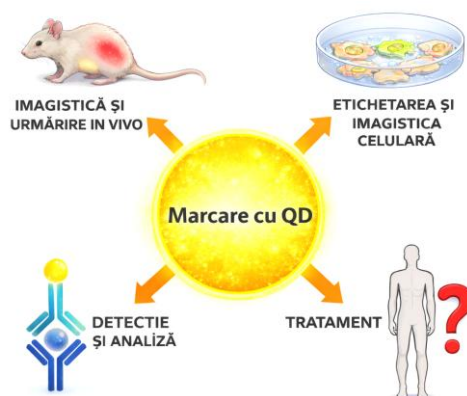


Figura 24. Aplicații ale QD în domeniul biomedical (modificat după Bilan și colab., 2016)

- QD pot fi folosite pentru marcarea diferitelor molecule biologice sau structuri celulare, facilitând identificarea și localizarea acestora în organisme vii.
- **Conjugarea QD pentru țintire specifică:** QD pot fi conjugate cu anticorpi, peptide sau alte molecule de recunoaștere biologică, ceea ce le conferă capacitatea de a se lega specific de anumite ținte celulare sau moleculare.
- **QD în amprentarea celulelor canceroase:** în oncologie, QD sunt utilizate pentru amprentarea celulelor canceroase prin țintirea markerilor specifici de suprafață. Acest lucru permite identificarea precisă a celulelor tumorale și diferențierea subtipurilor de cancer, contribuind la un diagnostic precis și la dezvoltarea unor terapii personalizate (Fig. 25).

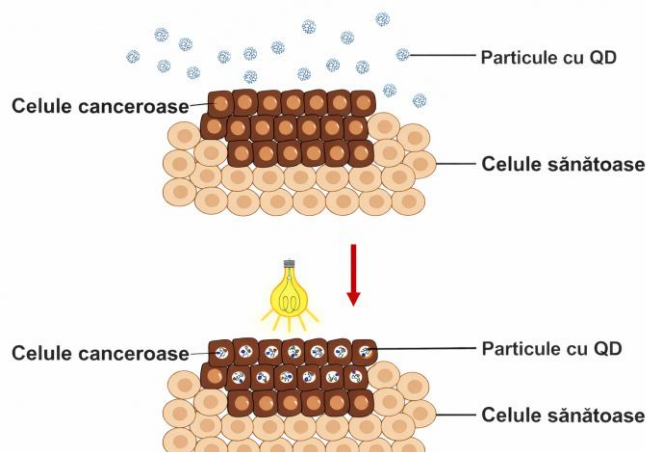


Figura 25. Utilizarea QD în identificarea celulelor tumorale (modificat după Nie și colab., 2018)

Nanobiodispozitive

Nanobiodispozitivele sunt structuri realizate la scară nanometrică, suficient de mici pentru a pătrunde în interiorul celulelor și pentru a interacționa direct cu componentele celulare. Datorită dimensiunilor lor reduse, acestea pot traversa membranele biologice fără a produce leziuni majore. Atunci când sunt funcționalizate cu marcate specifice (anticorpi, liganzi, peptide), nanobiodispozitivele pot fi utilizate ca metode de diagnostic. Ele permit recunoașterea și identificarea selectivă a anumitor tipuri de celule sau țesuturi, fiind extrem de utile în detectarea precoce a bolilor (Mukherjee și colab., 2020).

În plus, nanobiodispozitivele pot avea rol terapeutic atunci când sunt utilizate ca sisteme de transport pentru medicamente. Acestea pot livra substanțele active direct la ținta dorită, crescând eficiența tratamentului și reducând efectele secundare asupra celulelor sănătoase.

- **Nanobiodispozitivele pot îmbunătăți sensibilitatea metodei de diagnostic:** se urmărește țintirea unor markeri moleculari timpurii ceea ce permite identificarea precoce a celulelor precanceroase; se încearcă identificarea unor markeri specifici și robuști care să poată face detectarea specifică doar a celulelor precanceroase nu și a celor sănătoase (Fig 26).

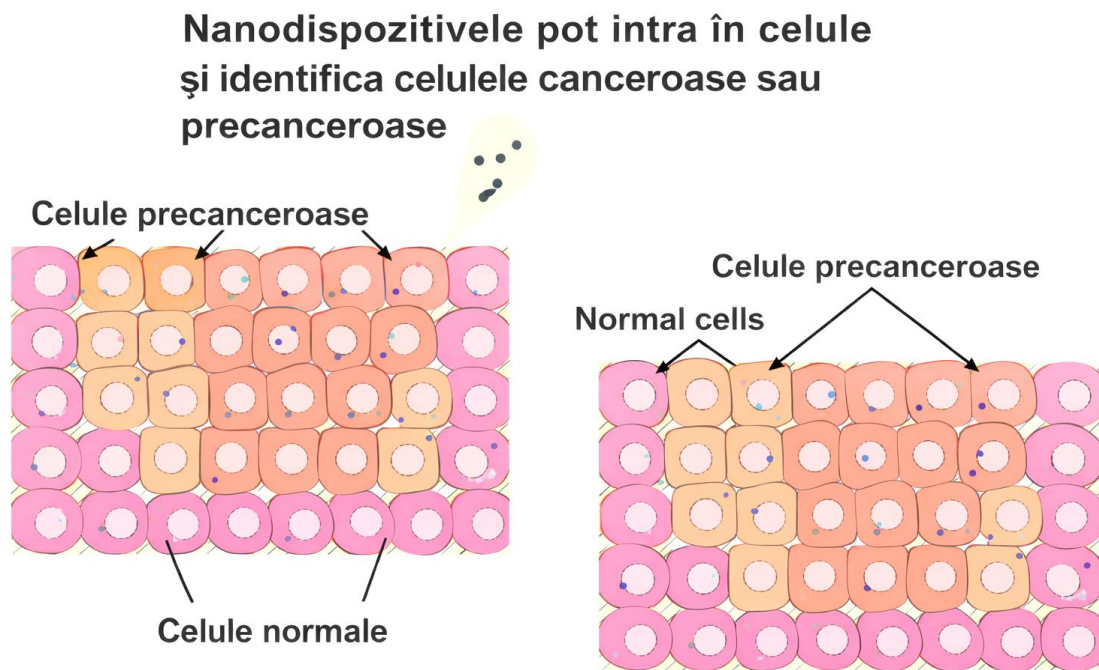


Figura 26. Utilizarea nanobiodispozitivelor pentru identificarea timpurie a celulelor pretumorale (modificat după Nie și colab., 2018)

- **Nanobiodispozitivele pot conserva probe multiple de la pacienți:** prelucrarea materialului biologic pentru testele clasice nu permite de regulă păstrarea mai îndelungată a acestuia; cu ajutorul nanobiodispozitivelor este permisă stocarea probelor un timp mai îndelungat, fără denaturarea lor, ceea ce permite reexaminări în timp, stocarea pentru analize comparatorii realizate de către același examinator sau examinatori diferiți (Fig. 27).

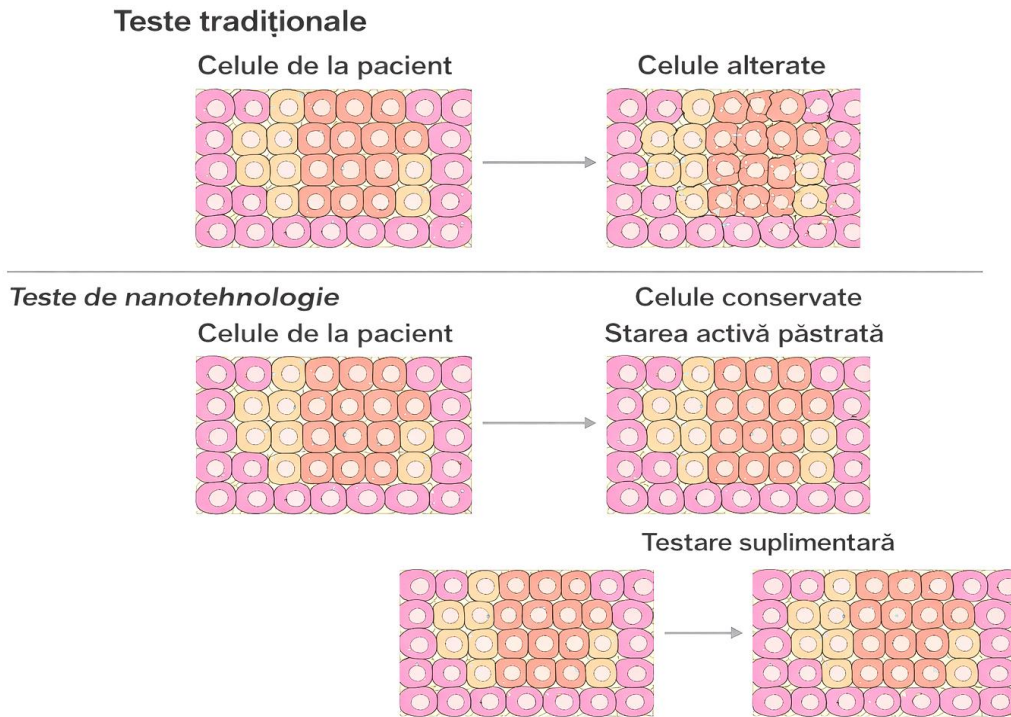


Figura 27. Conservarea probelor biologice cu ajutorul nanobiodispozitivelor (modificat după Jahagirdar și Hubballi, 2015)

- **Testarea rapidă și eficientă a cancerului cu nanobiodispozitive:** prin țintirea distinctă a unor molecule marker se pot investiga mai mulți parametri: creștere celulară, metastazare, sensibilitatea la tratamente pentru a se putea institui tratamentul țintit și personalizat, sau se poate analiza reacția la un anumit tratament, prin aceiași parametri; testarea este mai rapidă și mai eficientă (Fig. 28).

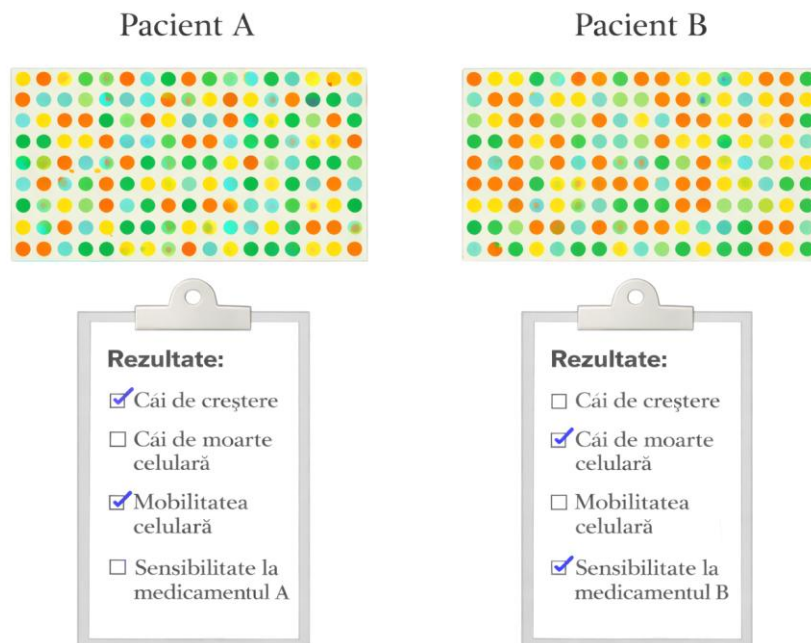


Figura 28. Testarea rapidă a cancerului cu ajutorul nanobiodispozitivelor (modificat după Jahagirdar și Hubballi, 2015)

- **Targhetarea terapiei cancerului cu nanobiodispozitive:** anumite medicamente, toxine pot fi conjugate cu nanobiodispozitive care să țintească specific numai celulele canceroase, nu și pe cele sănătoase; prin această țargetare se reduc efectele secundare asupra celulelor sănătoase și se evită sechestrarea și degradarea sau eliminarea prin alte organe (ficat, rinichi), astfel se evită administrarea unor doze prea mari (Fig. 29).

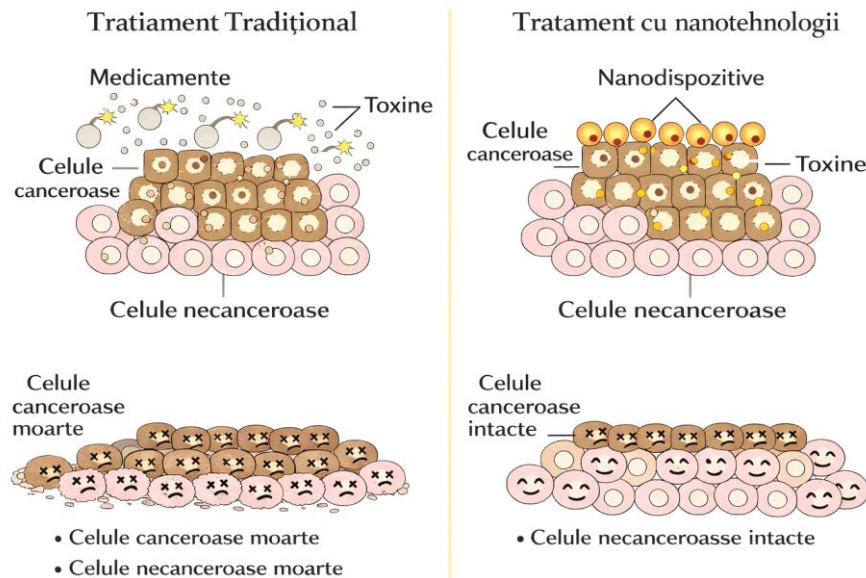


Figura 29. *Terapia țintită a cancerului cu ajutorul nanobiodispozitivelor (modificat după Jahagirdar și Hubballi, 2015)*

Micro-și nanoarray în diagnostic

Micro- și nanoarray sunt platforme analitice avansate utilizate în diagnostic, bazate pe micro- sau nanochipuri, proiectate în funcție de procesele biologice care se doresc a fi analizate. Aceste platforme constau într-un suport solid, precum membrane de nylon sau nitroceluloză, sticlă, cuarț, aur sau silicon, pe suprafața căruia sunt imobilizate diferite molecule biologice sub formă de spoturi organizate (cipuri).

Pe aceste suprafețe pot fi fixate fragmente de ADN, produși PCR, ADN complementar (ADNc) de lungime completă sau fragmentar, oligonucleotide cu lungimi cuprinse între 15 și 80 de nucleotide, gene sau fragmente de gene, cadre de citire deschise (ORF), peptide, proteine sau anticorpi. Această diversitate permite adaptarea platformei la numeroase aplicații de diagnostic.

Un avantaj major al tehnicilor de micro- și nanoarray este posibilitatea de investigare simultană a unui număr foarte mare de gene sau biomolecule, oferind o analiză globală și rapidă. În studiile de exprimare genică, se utilizează frecvent cDNA array, care permit evaluarea nivelului de exprimare al genelor în diferite condiții biologice sau patologice.

Procesul analitic se bazează pe hibridizarea probelor biologice marcate fluorescent. De exemplu, probele de ADNc provenite de la un control și de la celulele testate sunt marcate cu fluorocromi diferiți, amestecate și apoi hibridizate simultan pe placa de microarray. După hibridizare, hibridii formați sunt detectați prin excitarea fluorocromilor cu ajutorul unui laser, iar semnalele fluorescente sunt captate și analizate de un sistem computerizat (Fig 30).

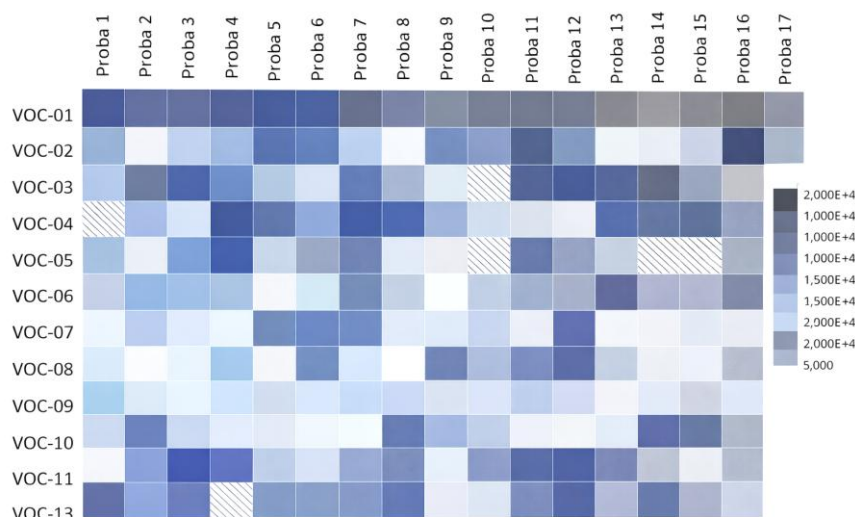


Figura 30. Platformă de nano-array în diagnostic

Această tehnologie permite identificarea diferențelor de exprimare genică, detectarea mutațiilor și susține diagnosticul molecular precis, fiind larg utilizată în cercetare biomedicală și medicină personalizată (Petricoin și colab., 2002). Principalele aspecte care pot fi investigate cu ajutorul acestor tehnici sunt:

- **Investigarea stadiului și a proceselor celulare:** patternul de exprimare genică care diferă în funcție de stadiul și procesele celulare. Astfel, se obțin informații despre diferitele mecanisme fiziologice și procese metabolice;
- **Diagnosticul bolilor:** testarea prezenței mutațiilor poate confirma un diagnostic;
- **Evidențierea semnelor genetice de atenționare:** anumite boli nu sunt determinate în întregime și irevocabil de către genotip, dar probabilitatea dezvoltării lor este corelată cu patternul de exprimare;
- **Selecția medicamentelor:** detectarea factorilor de selecție ce guvernează răspunsul la medicamente;
- **Diagnosticul specializat al bolilor:** diferitele tipuri de boli se caracterizează prin patternuri de exprimare genică diferite.

Console de diagnostic

Există multe aplicații în ce privește dezvoltarea de consolele de diagnostic pentru cancer care reprezintă sisteme integrate moderne, care utilizează nanotehnologii avansate pentru detectarea și monitorizarea proceselor celulare asociate bolilor oncologice. Acestea pot conține o varietate de nanobiosenzori, fiecare fiind specializat în investigarea unor procese biologice diferite, precum exprimarea genică, modificările proteice sau prezența unor biomarkeri specifici cancerului (Wang și colab., 2016).

Principiul de identificare al acestor console se bazează pe interacțiuni moleculare specifice, în special pe hibridizarea dintre moleculele țintă (ADN sau ARN de analizat) și sonde oligonucleotidice complementare. În cazul analizei proteinelor sau al altor molecule mici, recunoașterea se realizează prin fragmente peptidice sau aptameri, care au afinitate ridicată pentru moleculele țintă. Această specificitate asigură o detecție precisă și sensibilă (Fig. 31).

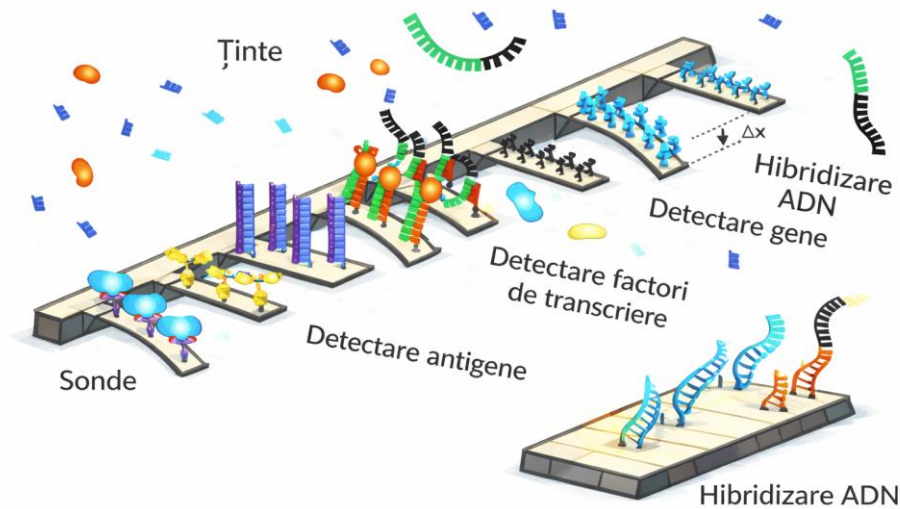


Figura 31. Consolă de diagnostic cu diferite sonde pentru hibridizare (modificat după Singh și colab., 2020)

Un exemplu relevant îl constituie nanosenzorii utilizați în terapia cancerului de piele. Aceștia funcționează pe baza hibridizării cu probe oligonucleotidice specifice, permițând identificarea markerilor moleculari caracterizați pentru acest tip de cancer, permițând astfel un tratament adecvat.

De asemenea, nanobiosenzorii bazați pe aptameri sunt utilizați pentru detectarea antibioticelor sau a altor molecule bioactive (Frigoli și colab., 2024). Aptamerii, care pot fi oligonucleotide sau peptide, se leagă selectiv de moleculele țintă, generând un semnal detectabil. Acest principiu este aplicabil și în oncologie, unde aptamerii pot recunoaște biomarkeri specifici tumorilor, contribuind la diagnostic rapid și precis.

Nanopori

Nanoporiile sunt pori de dimensiuni nanometrice, comparabile cu dimensiunea moleculelor biologice, ceea ce le permite interacțiunea directă cu acestea. Datorită dimensiunilor extrem de mici, nanoporiile pot controla trecerea moleculelor individuale printr-un canal bine definit.

Nanoporiile pot fi de origine biologică sau sintetică. Cei biologici sunt de obicei proteine capabile să formeze pori în membranele celulare, în timp ce nanoporiile sintetice sunt realizați în materiale precum siliconul, grafenele sau alte materiale nanostructurate. Fiecare tip prezintă avantaje specifice în funcție de aplicație, cum ar fi stabilitatea, controlul dimensiunii sau biocompatibilitatea.

Un aspect esențial al nanoporiilor este capacitatea lor de a detecta molecule singulare (Fig 32). Atunci când o moleculă traversează porul, aceasta produce o modificare măsurabilă a curentului ionic sau a semnalului electric. Analizând aceste variații, se pot identifica caracteristicile moleculei, precum dimensiunea, forma sau compoziția. Această tehnologie este utilizată în diagnostic molecular, secvențare a ADN și detectarea rapidă a biomoleculelor (Chen și Liu, 2019).

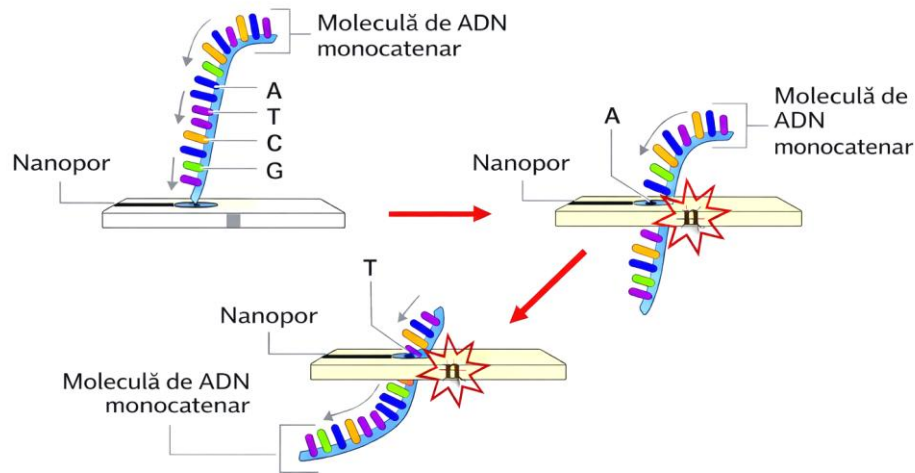


Figura 32. Secvențarea ADN prin tehnologia nanopor (modificat după Jahagirdar și Hubballi, 2015)

Nanoshells/nanoplasmoni

Nanoshells sunt nanoparticule sferice alcătuite dintr-un miez dielectric (de exemplu siliciu sau un liposom) acoperit de un înveliș metalic, cel mai frecvent din aur (Au). Această structură specială conferă nanoparticulelor proprietăți optice și electronice unice. În nanoshells se manifestă fenomenul de rezonanță plasmonică de suprafață, care implică oscilația colectivă a electronilor de la suprafața metalului atunci când sunt excitați de lumină.

Un avantaj important al nanoshells este faptul că pot fi fabricate conform necesităților, prin controlul dimensiunii miezului, grosimii învelișului metalic și geometriei particulei. Astfel, proprietățile lor optice pot fi ajustate pentru aplicații specifice.

În oncologie, nanoshells cu miez de siliciu sau liposomi și înveliș de aur sunt utilizate atât pentru terapie, cât și pentru îmbunătățirea diagnosticului. Aceste particule pot fi funcționalizate la suprafață cu molecule de recunoaștere biologică, permițând legarea selectivă de celulele tumorale specifice (Fig. 33).

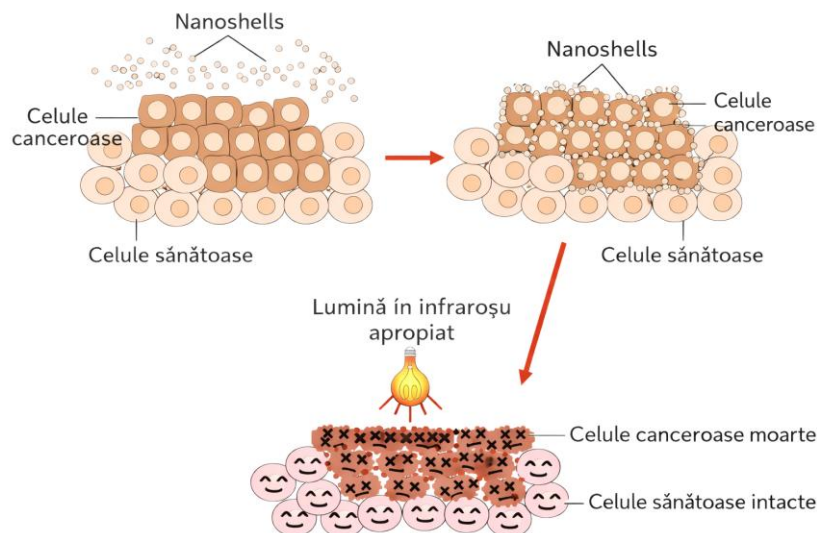


Figura 33. Utilizarea nanoplasmonilor în terapia cancerului (modificat după Jahagirdar și Hubballi, 2015)

Datorită proprietăților optice controlabile, nanoshells pot fi folosite în metode de diagnostic combinate, precum imagistica cu raze X, utilizarea radionuclizilor sau fluorescența în domeniul

infraroșu apropiat. În plus, plasmonii de suprafață permit conversia eficientă a energiei luminoase în căldură, ceea ce face aceste nanoparticule potrivite pentru terapii fototermice.

Nanoshells cu înveliș de aur sunt extrem de versatile și biocompatibile, permițând atașarea unei game largi de substanțe pe suprafața lor, precum medicamente, anticorpi sau agenți de contrast. Această versatilitate le face utile pentru țintirea diverselor tipuri de celule tumorale și pentru dezvoltarea unor terapii personalizate (Tang și colab., 2023).

Dendrimeri

Dendrimerii sunt molecule polimerice ramificate, înalt ordonate, cu o arhitectură bine definită. Aceștia pot avea greutate moleculară mică sau mare, în funcție de numărul de ramificații (generații). Dendrimerii tipici sunt simetrici față de un miez central și adoptă, de regulă, o morfologie tridimensională sferică (Fig. 34). Miezul dendrimerului este format, în general, dintr-o singură moleculă sau un grup chimic specific, numit focal point, din care pornesc ramificațiile. Această structură permite control precis asupra dimensiunii, formei și funcționalității dendrimerilor (Najafi și colab., 2021).

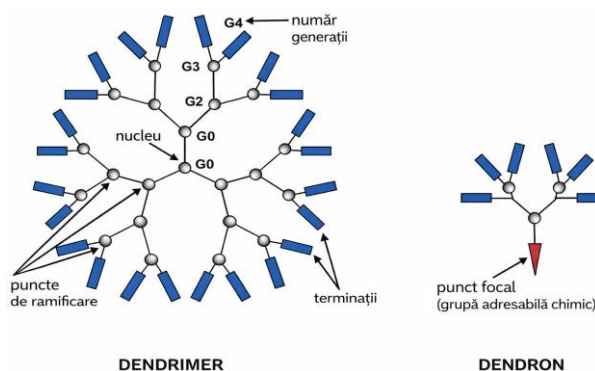


Figura 34. Structura dendrimerilor (modificat după Vanti, 2021)

Aplicațiile dendrimerilor

Datorită structurii lor ramificate și a numeroaselor grupări funcționale de la suprafață, dendrimerii pot lega diferiți compuși, ceea ce le conferă o mare versatilitate (Corrales și colab., 2022) pentru o multitudine de aplicații:

- **Agenți de detecție**, prin atașarea de coloranți sau molecule fluorescente;
- **Liganzi și radioliganzi**, utilizați în imagistică medicală;
- **Compuși farmacologic activi**, pe același dendrimer pot fi legate atât molecule de țintire, cât și molecule terapeutice;
- **Agenți de solubilizare**, datorită unui miez hidrofob și a ramificațiilor hidrofile, care pot forma structuri asemănătoare micelilor.

Utilizarea dendrimerilor pentru livrarea medicamentelor la ținte

Dendrimerii sunt molecule polimerice ramificate care oferă multiple situsuri pentru atașarea sau încapsularea medicamentelor, ceea ce le face ideale ca sisteme de livrare țintită. În special, în terapia cancerului, dendrimerii permit transportul eficient al medicamentelor către celulele tumorale, minimizând efectele secundare asupra țesuturilor sănătoase. Dendrimerii sunt utilizați pentru diverse aplicații, după cum urmează:

- **Încapsularea compușilor hidrofobi**: datorită structurii lor cu miez hidrofob și ramificații hidrofile, dendrimerii pot încapsula molecule hidrofobe în interiorul micelilor formate.

Aceasta permite solubilizarea medicamentelor greu solubile în apă și transportul lor în sânge, protejându-le de degradarea prematură.

- **Legarea covalentă a medicamentelor:** medicamentele pot fi atașate covalent la ramificațiile dendrimerilor. Această legare stabilește o conexiune puternică între medicament și purtător, asigurând controlul asupra eliberării și reducând pierderile înainte de atingerea țintei.
- **Legături ionice la nivelul ramificațiilor dendrimerilor:** medicamentele pot fi legate prin interacțiuni ionice cu grupările funcționale de la suprafața dendrimerilor. Această metodă permite o eliberare mai rapidă și controlată în mediul specific țintei, precum celulele tumorale, datorită diferențelor de pH sau încărcare ionică între țesuturi.

Parametri cheie în livrarea medicamentelor

Pentru ca dendrimerii să fie eficienți ca sisteme de livrare, trebuie controlați mai mulți parametri importanți:

- **Modul de legare și spațiere a medicamentului:** distanța și distribuția medicamentului pe ramificații influențează accesibilitatea și eficiența eliberării.
- **Mecanismul de eliberare la țintă:** eliberarea poate fi declanșată de factori biologici specifici, precum pH-ul acid al celulelor tumorale, enzimele prezente în țesutul afectat sau stimuli externi (căldură, lumină).
- **Degradarea dendrimerului după eliberare:** dendrimerii trebuie să se degradeze în mod controlat după livrarea medicamentului, fără a afecta medicamentul sau a produce toxicitate suplimentară.

Prin combinarea acestor strategii, dendrimerii permit livrarea precisă, eficientă și sigură a medicamentelor, contribuind semnificativ la terapiile personalizate și la reducerea efectelor secundare ale tratamentelor convenționale.

Alte aplicații ale dendrimerilor

Datorită structurii lor ramificate și funcționalizabile, dendrimerii sunt extrem de versatili și pot fi utilizați într-o gamă largă de aplicații, dincolo de livrarea medicamentelor:

- **Țintirea unor organe:** dendrimerii pot fi concepuți pentru a ajunge selectiv la anumite organe, utilizând modificări chimice sau liganzi specifici care recunosc țesuturile dorite. Aceasta permite creșterea eficienței tratamentelor și reducerea efectelor secundare sistemice.
- **Țintirea celulelor specifice (tumorale):** dendrimerii pot recunoaște celule tumorale prin țintirea receptorilor supraexpresați, cum ar fi receptorii folat din anumite tumori. De asemenea, țintirea mediată de anticorpi permite vizarea markerilor specifici tumorilor, cum ar fi Factorul epidermal de creștere (EGFR) în anumite tipuri de tumori. Țintirea mediată de peptide este folosită în cancerul colorectal, unde peptidele recunosc receptorii specifici celulelor tumorale.
- **Modificarea farmacocineticii și farmacodinamicii medicamentelor:** prin funcționalizarea dendrimerilor, de exemplu prin pegilare, se poate controla modul în care medicamentele sunt distribuite, metabolizate și eliminate din organism. Aceasta permite prelungirea timpului de circulație și îmbunătățirea eficienței terapeutice.
- **Substituenți ai sângelui:** datorită structurii similare cu hemul, dendrimerii pot fi utilizați ca substituenți ai sângelui, transportând oxigenul în organism în mod eficient și biocompatibil.

- **Terapie genică:** dendrimerii pot lega și livra constructe genetice (ADN, ARN sau plasmide) direct la țintă, protejând materialul genetic de degradare, facilitând eliberarea controlată în celulele țintă.
- **Confecționarea biosenzorilor:** datorită multiplelor situsuri funcționale, dendrimerii sunt folosiți în dezvoltarea de biosenzori sensibili, capabili să detecteze molecule biologice sau chimice cu precizie ridicată.
- **Livrarea compușilor agrochimici:** în agricultură, dendrimerii pot fi utilizați pentru livrarea controlată a pesticidelor, ierbicidelor sau insecticidelor, reducând pierderile și efectele negative asupra mediului, precum poluarea sau toxicitatea pentru alte organisme.

Nanotuburi

Nanotuburile sunt structuri tubulare cu diametrul de ordinul nanometrilor, cele mai cunoscute fiind nanotuburile de carbon (CNT – Carbon Nanotubes) cu diametre începând de la aproximativ 1 nm (Fig. 35). Datorită formei lor cilindrice și a raportului foarte mare suprafață/volum, nanotuburile au proprietăți unice, fiind folosite în medicină, biologie și nanotehnologie (Paradise și Goswami, 2007).

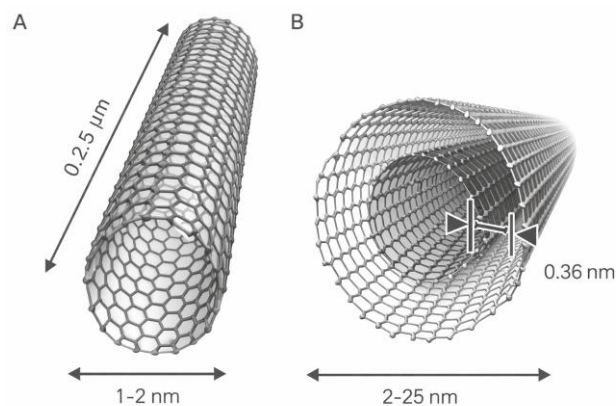


Figura 35. Structura nanotuburilor (modificat după Rastogi și colab., 2014)

Aplicațiile nanotuburilor sunt diverse, în foarte multe domenii de activitate:

Aplicații în medicină

- **Livrarea și țintirea medicamentelor:** nanotuburile pot fi umplute cu diverse substanțe, cum ar fi medicamente, agenți de contrast sau compuși terapeutici, transformându-le în vehicule eficiente pentru livrarea țintită. Această capacitate permite administrarea directă a medicamentului la celulele sau țesuturile vizate, minimizând efectele secundare asupra organismului.
- **Funcționalizarea nanotuburilor:** atât suprafața internă, cât și cea externă a nanotuburilor pot fi funcționalizate separat și distinct, ceea ce oferă flexibilitate în proiectarea nanostructurilor. Suprafața internă poate fi folosită pentru încapsularea medicamentelor sau a altor molecule active. Suprafața externă poate fi funcționalizată cu molecule de recunoaștere, anticorpi, peptide sau polimeri biocompatibili, pentru a ținti specific anumite celule sau țesuturi și pentru a îmbunătăți solubilitatea nanotuburilor în medii biologice. Deschiderea capetelor nanotuburilor face accesibilă întreaga suprafață internă, permițând încărcarea completă cu moleculele dorite, facilitând eliberarea controlată la țintă, aspect esențial pentru aplicațiile biomedicale, unde dozarea precisă și livrarea eficientă sunt critice.

Datorită acestor proprietăți, nanotuburile sunt utilizate pentru: livrarea controlată a medicamentelor antitumorale; transportul de agenți de diagnostic în imagistică; crearea de nanosenzori și dispozitive bioanalitice. Structura lor robustă și posibilitatea de funcționalizare separată fac nanotuburile extrem de versatile pentru aplicații personalizate în nanomedicină (Sireesha și colab., 2018).

9.6. Bionanomateriale/nanotehnologii utilizate în agricultură

Nanomaterialele și dendrimerii au început să fie utilizați tot mai mult în agricultură datorită proprietăților lor unice, cum ar fi dimensiunea nanometrică, suprafața mare și posibilitatea de funcționalizare. Aceste caracteristici permit creșterea eficienței tratamentelor și sprijinirea sănătății plantelor (Patel și colab., 2020). Principalele aplicații în agricultură sunt:

- **Inducerea creșterii plantelor:** nanomaterialele pot stimula procesele biologice din plante, conducând la o creștere mai rapidă și mai sănătoasă. Ele pot transporta nutrienți esențiali direct la rădăcini sau frunze, asigurând o absorbție mai eficientă și reducând pierderile. De asemenea, nanoparticulele pot activa anumite căi metabolice care favorizează germinarea semințelor și dezvoltarea plantelor, îmbunătățind productivitatea.
- **Creșterea toleranței la stress:** plantele sunt adesea supuse stresului abiotic (secetă, temperaturi extreme, salinitate) sau biotic (patogeni, insecte). Nanomaterialele pot ajuta plantele să reziste mai bine la aceste condiții. Prin eliberarea controlată de nutrienți sau compuși protectori, plantele își pot menține metabolismul în condiții adverse. Pe de altă parte, anumite nanoparticule au efect antioxidant, reducând deteriorarea celulară provocată de stresul oxidativ. De asemenea, nanostructurile pot stimula mecanismele naturale de apărare ale plantelor, crescând rezistența la boli și atacuri ale insectelor.

Prin aceste aplicații, nanotehnologia în agricultură oferă un potențial ridicat pentru creșterea randamentului culturilor, reducerea pierderilor și dezvoltarea unor practici agricole sustenabile și mai eficiente.

9.7. Bionanomateriale/nanotehnologii utilizate în protecția mediului

Nanotehnologia oferă soluții inovatoare pentru monitorizarea și prevenirea poluării precum și remedierea mediului, contribuind la protecția calității aerului, apei și solului, precum și la eficiența energetică.

Nanoremedierea

Nanoremedierea se referă la utilizarea nanomaterialelor pentru curățarea și detoxifierea mediului de poluanți chimici, biologici sau fizici. Aceasta permite transformarea poluanților toxici în compuși inofensivi și reducerea impactului negativ asupra ecosistemelor. Datorită dimensiunilor extrem de mici și suprafeței specifice ridicate, nanoparticulele au o reactivitate crescută, ceea ce le face eficiente în procese precum degradarea hidrocarburilor, neutralizarea metalelor grele sau distrugerea microorganismelor patogene. În plus, nanoremedierea poate fi aplicată direct la sursa contaminării, oferind o soluție rapidă, eficientă și adesea mai puțin costisitoare comparativ cu metodele tradiționale de depoluare (Kumar și Gopinath, 2017).

Purificarea aerului

În prezent există foarte multe nanotehnologii care utilizează nanotuburi pentru purificarea aerului (Wang și colab., 2024). Dintre acestea amintim:

- **Cataliza și filtrarea nanostructurată:** catalizatori cu nanofibre de MnO₂ utilizate pentru îndepărtarea compușilor organici toxici din fumul industrial.
- **Membranele nanostructurate:** permit captarea CO₂ și metanului din emisii, reducând efectul de seră.

Exemple de nanotehnologii utilizate pentru purificarea aerului sunt cele dezvoltate de compania Samsung Electronics care a lansat sistemul Nano e-HEPA, un filtru metalic acoperit cu particule de argint de 8 nm. Sistemul filtrează aerul, reținând particule solide și molecule odorante în proporție de 98%. De asemenea, sistemul elimină și virusul gripal cu eficiență de 99,7%.

Decontaminarea apelor

Nanotuburile sunt utilizate cu succes și pentru decontaminarea sau desalinizarea apelor (Kar și colab., 2012).

- **Decontaminarea apelor**
 - Detoxifierea hidrocarburilor clorinate cancerigene din apa freatică se poate realiza cu nanoparticule de fier.
 - Fotocataliza cu nanoparticule de TiO₂ descompune compuși organici toxici și microbiologici, curățând apa.
 - Nanoparticulele pot transforma poluanții toxici în compuși inofensivi. Ex. tratamentul cu nanoparticule pentru tricloretan – un poluant toxic din apele industriale.
 - Nanofibrele absorb eficient scurgerile de ulei și poluanții organici, reținând de până la 20 de ori greutatea proprie în lichid.
- **Desalinizarea apelor**
 - Nanotuburile de carbon și nanoclusterele de argint facilitează îndepărtarea sărurilor.
 - Propilen oxidul poate fi utilizat pentru purificarea și desalinizarea apei în combinație cu structuri nanostructurate.

9.8. Bionanomateriale/nanotehnologii utilizate în producerea de materiale inteligente

- **Panouri solare**
 - Sticla cu autocurățare asigură păstrarea panourilor curate, fără particule de praf sau impurități.
 - Maximizează captarea energiei solare, sporind eficiența sistemelor fotovoltaice.
- **Materiale cu autocurățare și antimicrobiene**
 - Nanoparticulele de argint sunt utilizate în confecționarea hainelor, pernelor și jucăriilor, datorită proprietăților antimicrobiene.
 - Materialele cu autocurățare reduc necesitatea folosirii substanțelor chimice dăunătoare și contribuie la protecția mediului.

Aceste exemple demonstrează contribuțiile valoroase ale nanotehnologiilor în monitorizare, prevenire, curățare și protecție a mediului, de la aer și apă până la energie și materiale sustenabile (Manoharan și colab., 2020).

9.9. Perspective în utilizarea nanomaterialelor

Nanomaterialele reprezintă o zonă de cercetare extrem de activă, iar perspectivele lor se extind pe mai multe domenii, de la medicină și agricultură, până la energie și mediu (Palit și Hussain, 2020). Principalele direcții de dezvoltare includ:

Dezvoltarea de noi nanomateriale și nanodispozitive

Se lucrează la crearea de nanomateriale și nanodispozitive cu aplicații diverse în:

- **Medicină** – diagnostic mai precis, terapii țintite, materiale regenerative;
- **Agricultură** – creșterea randamentului culturilor, protecția plantelor, livrarea controlată a nutrienților și pesticidelor;
- **Producerea energiei** – panouri solare mai eficiente, stocarea energiei, catalizatori pentru procese sustenabile.

Nanomateriale mai performante și sigure

Cercetările urmăresc obținerea de nanomateriale:

- **Netoxice** pentru organism și mediu;
- **Biodegradabile**, care se descompun natural după utilizare;
- **Cu performanțe superioare** – mai rezistente, mai eficiente optic, mecanic sau chimic.

Reducerea impactului asupra mediului

Se dezvoltă nanomateriale și tehnologii care minimizează riscurile ecologice, prin:

- reducerea emisiilor și a reziduurilor toxice;
- crearea de materiale sustenabile, reciclabile și cu durată de viață controlată;
- optimizarea proceselor de producție pentru a fi mai prietenoase cu mediul.

Reducerea costurilor

Un obiectiv major este scăderea prețului de producție al nanomaterialelor și nanodispozitivelor, pentru a le face accesibile și utilizabile pe scară largă. Aceasta implică:

- metode de sinteză mai eficiente și scalabile;
- utilizarea de materiale mai ieftine sau abundente;
- integrarea nanotehnologiilor în industrii existente fără costuri suplimentare majore.

Capitolul 10

Polimeri smart

Polimerii smart, denumiți și polimeri stimulat-responsivi, reprezintă o clasă avansată de materiale polimerice capabile să își modifice proprietățile fizico-chimice ca răspuns la stimuli externi bine definiți. Acești stimuli pot fi de natură fizică (temperatură, radiație luminoasă, câmp electric sau magnetic, solicitare mecanică), chimică (pH, compoziție ionică, solvenți) sau biologică (enzime, molecule specifice).

Răspunsul polimerilor smart se manifestă prin tranziții structurale sau conformaționale la nivel molecular, care determină variații macroscopice ale proprietăților materialului, precum modificări de volum (umflare/contractie), schimbări de fază, variații ale permeabilității, rigidității mecanice sau proprietăților optice. Aceste modificări pot fi reversibile sau ireversibile, în funcție de natura interacțiunilor dintre lanțurile polimerice și de tipul stimulului aplicat.

Din categoria acestor polimeri fac parte hidrogelurile și polimerii cu memorie.

10.1. Hidrogeluri

Hidrogelurile sunt materiale polimerice hidrofile, capabile să absoarbă și să rețină cantități foarte mari de apă sau fluide biologice, de până la mii de ori greutatea lor uscată, fără a se dizolva. Din punct de vedere structural, hidrogelurile sunt rețele polimerice tridimensionale insolubile, stabilizate prin crosslinkare, prin legături de natură chimică (legături covalente) sau fizică (legături de hidrogen, interacțiuni ionice, forțe hidrofobe). Prezența grupărilor hidrofile ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$) favorizează interacțiunea cu moleculele de apă, în timp ce structura reticulată previne dizolvarea completă a polimerului, permițând doar umflarea controlată a materialului (Carpa și colab., 2022). Hidrogelurile pot să își modifice dimensiunea în funcție de anumiți stimuli din mediul extern (Fig. 36).

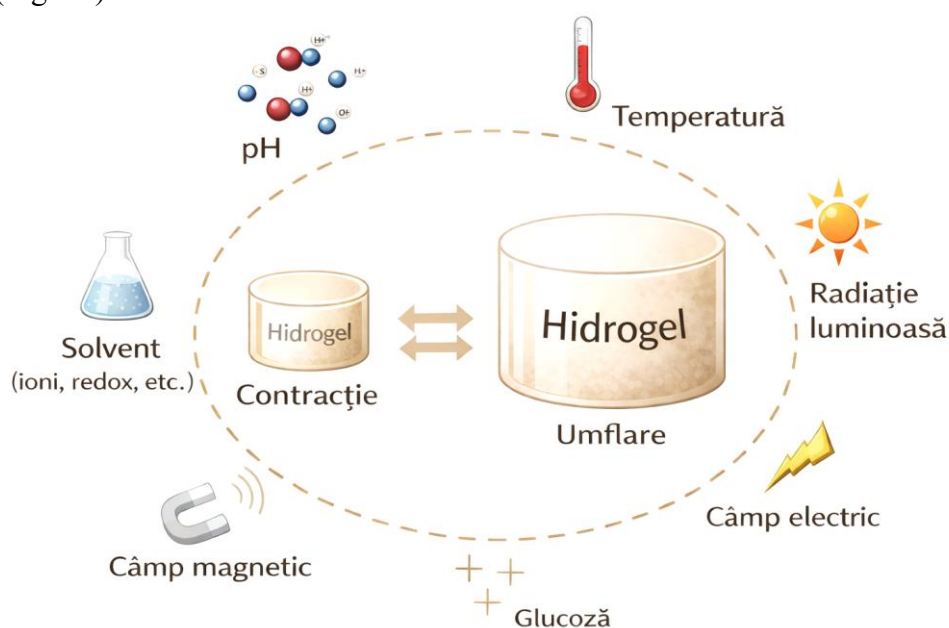


Figura 36. Proprietățile hidrogelurilor (modificat după Thakur și colab., 2022)

Exemple de hidrogeluri biologice și biomedicale

Hidrogelurile sunt omniprezente atât în sisteme artificiale, cât și biologice, ca de exemplu:

- **Lentilele de contact:** lentilele hidrogelice sunt realizate din polimeri biocompatibili care permit absorbția apei și difuzia oxigenului către cornee. Conținutul ridicat de apă asigură confort, flexibilitate și adaptabilitate la suprafața oculară.
- **Gelul de colagen:** colagenul formează hidrogeluri naturale utilizate extensiv în ingineria tisulară, datorită biocompatibilității și capacității de a imita structura matricei extracelulare. Aceste geluri oferă suport mecanic și biochimic pentru proliferarea și diferențierea celulară.
- **Componentele matricei extracelulare (polizaharide, ADN/ARN):** polizaharidele (acidul hialuronic, proteoglicanii) și acizii nucleici contribuie la formarea unor rețele hidrogelice naturale, ce asigură hidratarea, elasticitatea și transportul molecular în țesuturi.
- **Cheagurile de sânge:** cheagul sanguin reprezintă un hidrogel biologic dinamic, format prin polimerizarea fibrinei. Acesta acționează ca o barieră temporară și un suport structural pentru procesele de vindecare tisulară.
- **Mucina (stomac, intestine, bronhii):** mucinele sunt glicoproteine care formează hidrogeluri protectoare la nivelul mucoaselor, având rol de lubrifiere, barieră fizică și protecție împotriva agenților patogeni și a factorilor chimici agresivi.
- **Glicocalixul (de la nivelul celulelor epiteliale ale vaselor de sânge):** glicocalixul este un strat hidrogelic format din glicoproteine și glicolipide, care reglează permeabilitatea vasculară, interacțiunile celulare și răspunsurile inflamatorii.

Comportamentul hidrogelurilor

Hidrogelurile prezintă un comportament complex și se caracterizează prin:

- Absența fluxului de substanță în lipsa interacțiunilor externe. În condiții de echilibru, hidrogelurile nu prezintă curgere macroscopică, deoarece lanțurile polimerice sunt fixate într-o rețea tridimensională stabilă.
- Comportament mecanic asemănător solidelor, deși conțin majoritar apă. Deși sunt alcătuite în proporție mare din apă, hidrogelurile manifestă proprietăți elastice și vâscoelastice similare solidelor moi, datorită structurii reticulate interne.
- Capacitate ridicată de absorbție a apei. Hidrogelurile pot conține între 1–20% material solid, restul fiind apă, iar în unele cazuri pot absorbi până la 1000 de ori greutatea lor uscată, în funcție de densitatea de reticulare și natura grupărilor hidrofile.
- Substanțele crosslinkate au un rol important. Gradul și tipul de crosslinkare determină proprietăți esențiale ale hidrogelului, precum consistența, duritatea, elasticitatea și adezivitatea. O densitate mare de reticulare conduce la geluri mai rigide și mai puțin umflate, în timp ce o reticulare redusă favorizează gelurile moi, cu grad mare de absorbție.

Clase de hidrogeluri

Hidrogelurile pot fi clasificate în funcție de mai multe criterii, în special natura reticulării (crosslinking), încărcătura ionică și caracteristicile structurale. Această sistematizare permite corelarea structurii cu proprietățile fizico-chimice și aplicațiile specifice, facilitând astfel proiectarea unor materiale adaptate cerințelor biomedicale, farmaceutice sau industriale (Carpa și colab., 2022).

Clasificarea hidrogelurilor după natura substanțelor crosslinkate

a. Hidrogeluri chimice

Hidrogelurile chimice sunt caracterizate printr-o rețea tridimensională stabilă, în care lanțurile polimerice sunt legate prin legături covalente. Acest tip de reticulare conferă hidrogelului proprietăți mecanice superioare și stabilitate ridicată.

Caracteristicile principale ale hidrogelurilor chimice sunt: crosslinkare covalentă permanentă; absorb apă până la atingerea unui echilibru de hidratare determinat de densitatea rețelei; stabilitate ridicată în condiții extreme, precum temperaturi înalte, medii acide sau bazice și solicitări mecanice; deformări în general ireversibile.

Exemple de hidrogeluri chimice

- Hidrogelul de alginat de sodiu: alginatul este un polimer natural cu lanț lung, format din unități monomerice de acid guleronic și mannuronic, care pot fi reticulate. În forma sa sodică, ionii de Na^+ sunt asociați electrostatic cu lanțurile polimerice. Prin procese de reticulare (de exemplu, cu cationi divalenți), alginatul formează hidrogeluri stabile, utilizate în pansamente, capsule pentru eliberarea de medicamente și inginerie tisulară.
- Hidrogelul de chitosan: chitosanul este un polimer natural derivat din chitină, netoxic, caracterizat prin biocompatibilitate și biodegradabilitate. Prezintă proprietăți antifungice și antimicrobiene, ceea ce îl fac ideal pentru aplicații biomedicale. Hidrogelurile de chitosan sunt utilizate în special pentru eliberarea controlată a compușilor bioactivi, pansamente pentru plăgi și suporturi pentru regenerare tisulară.

b. Hidrogeluri fizice

Hidrogelurile fizice nu sunt reticulate prin legături covalente. Structura lor este menținută de interacțiuni necovalente relativ slabe, dar cooperative. Interacțiunile implicate în formarea structurilor sunt: legături de hidrogen; interacțiuni electrostatice (hidrostatice); interacțiuni hidrofobe.

Caracteristici principale: rețele tridimensionale neorganizate și dinamice; forme instabile și reversibile, datorate naturii slabe a interacțiunilor; sensibilitate ridicată la modificări ale factorilor fizici și chimici; comportament stimul-responsiv.

Factorii care influențează stabilitatea sunt: temperature, pH-ul mediului, tăria ionică, stresul mecanic.

Aceste proprietăți fac hidrogelurile fizice potrivite pentru aplicații temporare și sisteme inteligente adaptative.

O comparație între hidrogelurile chimice și fizice este prezentată în Tabelul 5.

Tabel 5. Comparație între hidrogelurile chimice și fizice.

Hidrogeluri chimice	Hidrogeluri fizice
Compuși crosslinkați covalent	Compuși non-crosslinkați covalent
Termorezistente	Termoplastice
Tranziție de fază volumetrică	Tranziție sol-gel
Stabilitate a formei/memorie	Stabilitate a formei/memorie limitată

Clasificarea hidrogelurilor după încărcătura ionică

a. Hidrogeluri neutre: nu prezintă sarcină electrică netă; umflarea este determinată în principal de interacțiunile cu apa; prezintă stabilitate relativ constantă față de variațiile de pH.

b. Hidrogeluri anionice: conțin grupări încărcate negativ ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$); gradul de umflare crește în medii bazice; sunt sensibile la prezența ionilor pozitivi din soluție.

c. Hidrogeluri cationice: conțin grupări încărcate pozitiv ($-\text{NH}_3^+$); prezintă sensibilitate crescută la pH; interacționează eficient cu molecule încărcate negativ (ex. ADN).

d. Hidrogeluri amfolitice: conțin atât grupări pozitive, cât și negative; proprietăți dependente de pH și de punctul izoelectric; comportament complex de umflare și contractare.

Clasificarea hidrogelurilor după trăsăturile structurale

a. Hidrogeluri amorfe: lanțurile macromoleculare sunt aranjate aleatoriu; structuri omogene; flexibilitate mecanică ridicată.

b. Hidrogeluri semicristaline: conțin regiuni cristaline (cristalite) care acționează ca puncte de reticulare fizică; prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite; combinație între rigiditate și elasticitate.

c. Hidrogeluri cu legături de hidrogen: rețele tridimensionale stabilizate de legături de hidrogen multiple; interacțiuni hidrofobe/hidrofile puternice; structuri dinamice, autoreglabile și reversibile.

Așadar, clasificarea hidrogelurilor evidențiază relația directă dintre structura moleculară, tipul de reticulare și comportamentul funcțional. Această sistematizare este esențială pentru proiectarea hidrogelurilor cu proprietăți controlate, adaptate unor domenii de aplicabilitate diverse.

Hidratarea hidogelurilor

Este o proprietate caracteristică conform definiției (cel puțin 10% din greutate sau volum trebuie să fie apă). Dacă gelul conține mai mult de 95% apă atunci se numește superabsorbant. Legarea apei se face prin punți de hidrogen, favorizate de anumiți atomi înalt electronegativi care determină o asimetrie de sarcină electrică și formarea punților de hidrogen cu apa.

Dintre hidrogelurile înalt hidratabile amintim: derivații de celuloză, poli (vinil) alcool, poli (etilen glicol). Toți au în comun un număr mare de gr. OH sau =O care interacționează cu mediul acid producând hidrofilie, respectiv hidratare.

Dintre hidrogelurile moderat sau puțin hidratabile amintim pe cele pe bază de poli (hidroxietil metacrilat) și derivați. Monomerii înalt hidrofilii pot copolimeriza cu alții mai puțin hidrofilii rezultând proprietăți de hidratare dorite (Pissis și Kyritsis, 2013).

Proprietățile hidrogelurilor

Hidrogelurile sunt de regulă polimeri înalt poli-ionici, ce prezintă modificări volumetrice largi: compresie înaltă în vezicule și expansiune rapidă. Pot suferi tranziții volumetrice în funcție de concentrația ionilor (Ca, H), temperatură. Volumul este determinat de combinarea forțelor de atragere (punți de hidrogen, crosslinkare) și de respingere (hidrofobe). Prezintă avantajul de a nu fi imunogeni și un risc minim de contaminare cu microorganisme.

Alte proprietăți importante ale hidrogelurilor sunt: coeficientul de difuzie a solutului în hidrogel; proprietățile optice; proprietățile mecanice: suprafețele hidrogelurilor hidrofile sunt substraturi slabe pentru adsorbția proteinelor și celulelor (Bashir și colab., 2020).

Prepararea hidrogelurilor

Prepararea hidrogelurilor implică formarea unei rețele polimerice tridimensionale capabile să rețină cantități mari de apă, prin diferite metode de reticulare adaptate aplicației finale (Akhtar și colab., 2016) după cum urmează:

- **Copolimerizarea unui monomer cu un crosslinker:** această metodă presupune polimerizarea simultană a unui monomer hidrofil cu un agent de reticulare bifuncțional sau multifuncțional. Crosslinkerul creează legături între lanțurile polimerice în timpul reacției, conducând la formarea directă a unei rețele stabile, cu proprietăți mecanice și grad de umflare controlabile.
- **Copolimerizarea sau crosslinkarea unor macromeri:** macromerii sunt lanțuri polimerice preformate, funcționalizate cu grupări reactive. Prin copolimerizare sau reticulare ulterioară, aceștia generează hidrogeluri cu arhitectură bine definită și distribuție uniformă a punctelor de crosslinkare, frecvent utilizate în aplicații biomedicale.
- **Crosslinkarea polimerilor hidrosolubili:** polimerii solubili în apă pot fi transformați în hidrogeluri prin introducerea de agenți de reticulare chimică sau fizică. Acest proces stabilizează rețeaua tridimensională, prevenind dizolvarea completă și permițând doar umflarea controlată în mediu apos.
- **Legarea unui crosslinker la un hidrogel existent (reinterpretarea rețelelor de hidrogel):** această abordare constă în reticularea suplimentară a unui hidrogel deja format, pentru a modifica densitatea rețelei. Prin această reinterpretare a structurii, pot fi ajustate proprietăți precum rigiditatea, porozitatea sau capacitatea de absorbție, fără a schimba compoziția chimică de bază.

Aplicații ale hidrogelurilor

Datorită conținutului ridicat de apă, biocompatibilității și capacității de a-și modifica proprietățile în funcție de mediul înconjurător, hidrogelurile sunt materiale extrem de versatile, cu numeroase aplicații biomedicale și tehnologice (Carpa și colab., 2022; Carpa și colab., 2023).

Eliberarea țintită a medicamentelor

Hidrogelurile sunt utilizate pe scară largă ca sisteme de livrare controlată a medicamentelor, datorită capacității lor de a răspunde la stimuli specifici, în special la modificări de pH.

În cazul hidrogelurilor cationice, mediile ușor bazice determină ionizarea grupărilor funcționale, ceea ce conduce la creșterea repulsiei electrostatice dintre lanțurile polimerice. Ca urmare, hidrogelul se umflă, mărindu-și porozitatea, iar moleculele încapsulate (medicamente, peptide sau proteine) sunt eliberate treptat. Acest mecanism permite direcționarea substanțelor active către ținte specifice, reducând efectele secundare sistemice (Thang și colab., 2023).

Aplicații biomedicale uzuale ale hidrogelurilor

În domeniul biomedical, hidrogelurile au extrem de multe aplicații (Ho și colab., 2022) dintre care amintim următoarele:

a. Aplicații clinice și medicale

- Inginerie tisulară – hidrogelurile servesc drept matrici suport pentru proliferarea și diferențierea celulară.
- Reparare tisulară după răniri – asigură un mediu umed, favorabil vindecării.
- Lentile de contact – oferă transparență, hidratare și permeabilitate la oxigen.
- Învelișuri pentru implanturi – îmbunătățesc biocompatibilitatea și reduc reacțiile inflamatorii.

b. Aplicații în dispozitive medicale

- Pelicule lubrifiante pentru catetere, tuburi de dren și mănuși – reduc frecarea și riscul de leziuni.

- Electrozi medicali – asigură contact eficient între piele și dispozitiv.
- Senzori portabili – permit monitorizarea parametrilor fiziologici.

c. Aplicații farmaceutice și de laborator

- Pastile și capsule – controlul eliberării substanțelor active.
- Geluri de electroforeză – mediu de separare pentru biomolecule.
- Materiale pentru cromatografie – suporturi poroase pentru separare și analiză.
- Bioimagică – vehicule pentru agenți de contrast sau markeri biologici.

d. Aplicații industriale

- Scutece de unică folosință – hidrogelurile superabsorbante care rețin cantități mari de lichid.

Aplicații speciale și mai puțin comune ale hidrogelurilor

Anumite hidrogeluri sunt dezvoltate pentru aplicații medicale avansate sau reconstructive, unde sunt necesare materiale flexibile, hidratante și biocompatibile:

- Implanturi mamare și fesiere, datorită consistenței asemănătoare țesuturilor moi.
- Tratatamentul rănilor dificile și al arsurilor, utilizând hidrogeluri nonantigenice, permeabile pentru apă și metaboliți, care mențin hidratarea și favorizează regenerarea.
- Rezervoare pentru livrarea topică a medicamentelor, cu eliberare prelungită.
- Tendoane și cartilaje artificiale, datorită proprietăților elastice.
- Tegument artificial, utilizat în chirurgia reconstructivă.
- Structuri pentru organe maxilofaciale și sexuale, în cadrul medicinei regenerative.
- Înlocuirea corzilor vocale, unde sunt necesare materiale moi, flexibile și durabile.

Hidrogeluri ce răspund la modificarea mediului ambient

Există hidrogeluri care își modifică proprietățile de umflare la modificarea pH, temperaturii, concentrației ionice (Pourjavadi și colab., 2021). Din aceste considerente hidrogelurile pot fi incluse în categoria polimerilor smart.

Avantajele hidrogelurilor

Hidrogelurile prezintă o serie de avantaje care le recomandă pentru aplicații biomedicale și farmaceutice, datorită structurii lor hidratate și a similitudinii cu țesuturile biologice moi (Ghasemiyeh și Mohammadi-Samani, 2019). Aceste avantaje pot fi sumarizate după cum urmează:

- **Non-trombogenice:** hidrogelurile, în special cele non-ionice, prezintă o interacțiune redusă cu componentele sangvine, minimizând riscul de activare a trombocitelor și de formare a cheagurilor de sânge. În plus, hidrogelurile heparinizate pot inhiba procesele de coagulare, fiind utilizate în aplicații care implică contact direct cu sângele.
- **Biocompatibile:** majoritatea hidrogelurilor sunt bine tolerate de organism, fără a induce reacții toxice sau inflamatorii semnificative. Această biocompatibilitate le face adecvate pentru utilizare pe termen scurt sau lung în aplicații medicale.
- **Transport eficient al nutrienților și metaboliților:** conținutul ridicat de apă și structura poroasă permit difuzia eficientă a nutrienților către celule și eliminarea produșilor de metabolism celular, facilitând menținerea viabilității și funcționalității celulare.
- **Funcționalizare facilă cu liganzi de adeziune celulară:** hidrogelurile pot fi ușor modificate chimic prin atașarea de liganzi bioactivi (de exemplu, peptide de adeziune), ceea ce permite controlul interacțiunilor celulă–material și favorizează proliferarea și diferențierea celulară.

- **Administrare minim invazivă prin injectare:** anumite hidrogeluri pot fi injectate in vivo sub formă lichidă și suferă un proces de gelificare la temperatura corpului. Această proprietate permite proceduri minim invazive și o adaptare optimă la forma țesutului sau a cavității în care sunt administrate.

Dezavantajele hidrogelurilor

În ciuda numeroaselor beneficii, hidrogelurile prezintă și anumite limitări care trebuie luate în considerare în proiectarea și utilizarea lor biomedicală (Ghasemiyeh și Mohammadi-Samani, 2019), ca de exemplu:

- **Dificultăți de manipulare:** datorită conținutului ridicat de apă și consistenței moi, hidrogelurile pot fi dificil de manevrat, modelat sau fixat în timpul procedurilor experimentale sau clinice, necesitând tehnici speciale de procesare și aplicare.
- **Proprietăți mecanice slabe:** majoritatea hidrogelurilor sunt slabe din punct de vedere mecanic, având o rezistență scăzută la tracțiune, compresiune sau forfecare. Acest aspect limitează utilizarea lor în aplicații care implică solicitări mecanice ridicate, precum substituenți pentru țesuturi portante.
- **Dificultăți în formularea in vitro cu medicamente sau celule:** încapsularea uniformă a medicamentelor, proteinelor sau celulelor în hidrogeluri, pentru obținerea unor matrici prefabricate, este adesea complexă. Procesul poate afecta stabilitatea substanțelor active sau viabilitatea celulară, necesitând condiții strict controlate.
- **Probleme de sterilizare:** sterilizarea hidrogelurilor este dificilă, deoarece metodele convenționale (temperaturi înalte, radiații, agenți chimici) pot altera structura rețelei polimerice, proprietățile mecanice sau funcționalitatea biologică a materialului.

10.2. Polimeri cu memorie

Polimerii cu memorie de formă (Shape Memory Polymers – SMP), sunt polimeri care pot fi programați într-o formă temporară și sunt capabili să revină la forma permanentă atunci când sunt activați de un stimul specific, cel mai frecvent temperatura. Acest comportament se bazează pe existența unor faze distincte în structura polimerului: o fază stabilă care memorează forma permanentă și o fază reversibilă responsabilă de fixarea formei temporare.

Polimerii cu memorie pot fi manipulați și menținuți la o anumită formă temporară în funcție de condițiile de temperatură și de stress (Fig. 37). Pot reveni la forma inițială în funcție de comandă/necesitate (relaxarea se face pe baza deformării elastice stocate în urma manipulării anterioare). Din punct de vedere chimic sunt elastomeri, polimeri pe bază de cauciuc. Sunt compuși amorfi sau termoplastici (Liu și colab., 2007).

Ciclu de Încălzire/Răcire

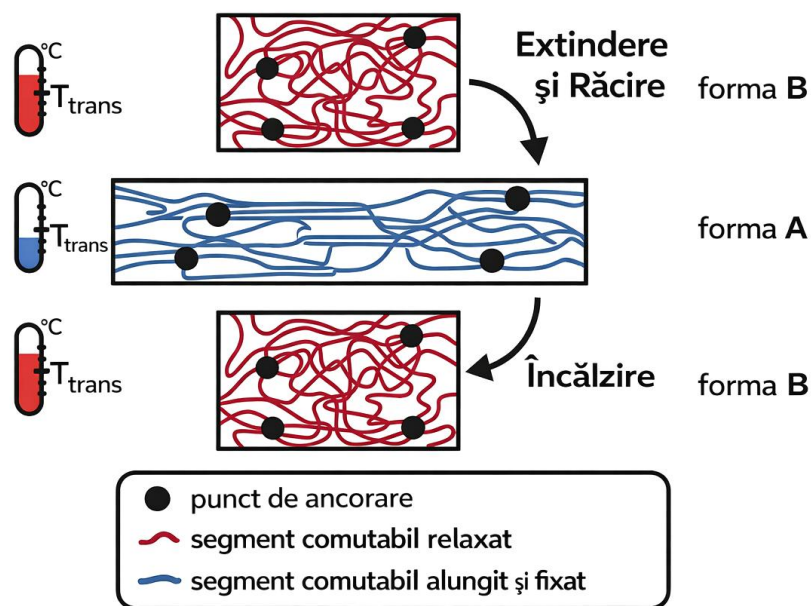


Figura 37. Proprietățile polimerilor cu memorie (modificat după Rokaya și colab., 2023)

Clasificarea polimerilor smart în funcție de stimul

Polimerii smart pot fi clasificați în funcție de tipul de stimul la care răspund, fiecare categorie având mecanisme specifice de funcționare (Meng și Li, 2013):

- **Polimeri termo-responsivi:** acești polimeri își modifică solubilitatea, volumul sau structura atunci când temperatura depășește o valoare critică (LCST – Lower Critical Solution Temperature sau UCST – Upper Critical Solution Temperature). Un exemplu clasic este poli (N-izopropilacrilamida) (PNIPAM), care suferă o tranziție de la starea hidrofilă la cea hidrofobă în jurul temperaturii fiziologice (~ 32 °C), proprietate exploatată în aplicații biomedicale.
- **Polimeri pH-responsivi:** acești polimeri conțin grupări ionizabile ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) care se protonizează sau deprotonizează în funcție de pH-ul mediului. Modificarea sarcinii electrice determină schimbări conformaționale ale lanțurilor polimerice, conducând la umflare sau contracție. Sunt intens studiați pentru sisteme de eliberare controlată a medicamentelor în tractul gastrointestinal sau în medii tumorale.
- **Polimeri electro- și magneto-responsivi:** sub acțiunea unui câmp electric sau magnetic, acești polimeri pot prezenta deformări, orientări preferențiale ale lanțurilor sau variații de conductivitate. Sunt utilizați ca actuatori moi (soft actuators) și senzori în sisteme mecatronice și robotică bio-inspirată.
- **Polimeri foto-responsivi:** conțin unități cromofore care suferă reacții fotochimice (izomerizare cis–trans, clivaj) sub iradiere cu lumină în spectrul UV/VIS. Acest lucru permite controlul precis, spațial și temporal, al proprietăților materialului.

Mecanisme moleculare și efectul de memorie

La nivel molecular, comportamentul smart al polimerilor este determinat de echilibrul dintre interacțiunile intermoleculare (legături de hidrogen, interacții electrostatice, forțe van der Waals) și mobilitatea lanțurilor polimerice. Aplicarea unui stimul extern modifică acest echilibru, inducând tranziții reversibile sau ireversibile.

În cazul polimerilor cu memorie, mecanismul se bazează pe existența unei arhitecturi polimerice bine definite, de regulă rețele slab sau puternic reticulate. Forma permanentă este stocată în structura rețelei, în timp ce forma temporară este fixată prin blocarea mobilității lanțurilor sub un anumit stimul. Eliminarea sau reaplicarea stimulului permite revenirea la forma inițială, demonstrând capacitatea materialului de a reține informația din punct de vedere structural (Xia și colab., 2021).

Utilizările polimerilor cu memorie

Din punct de vedere aplicativ, polimerii smart prezintă un interes deosebit în domeniul interdisciplinar precum biomedicina (sisteme de livrare controlată a medicamentelor, stenturi și implanturi adaptative), ingineria materialelor (senzori, actuatori, materiale auto-regenerabile), microelectronică și nanotehnologie. Capacitatea lor de a răspunde selectiv la stimuli externi și de a integra funcții de memorie sau adaptabilitate conferă acestor materiale un rol esențial în dezvoltarea tehnologiilor inteligente (Wei și colab., 2017).

Principalele aplicații ale polimerilor cu memorie în domeniul biomedical sunt (Delaey și colab., 2020):

- **Canule intravenoase:** polimerii cu memorie de formă permit introducerea dispozitivului într-o stare temporar rigidizată sau cu diametru redus, facilitând inserția atraumatică în vasul de sânge. După expunerea la temperatura corpului, canula revine la forma sa inițială, optimizând contactul cu peretele vascular, reducând riscul de deplasare și lezare tisulară. Această adaptabilitate îmbunătățește confortul pacientului și crește siguranța procedurii.
- **Fire ortodontice autoajustante pentru suturi:** firele realizate din polimeri cu memorie de formă sunt utilizate atât în ortodonție, cât și în suturile chirurgicale inteligente. Acestea pot fi aplicate într-o formă inițială relaxată sau alungită și, ulterior, își recapătă forma programată, exercitând o forță controlată și constantă. În cazul suturilor, acest mecanism permite adaptarea treptată la edemul postoperator și menținerea unei tensiuni optime, favorizând vindecarea și reducând riscul de necroză tisulară.
- **Unelte pliabile pentru proceduri microchirurgicale:** polimerii cu memorie de formă permit realizarea de instrumente microchirurgicale care pot fi pliate sau compactate pentru inserție prin incizii de dimensiuni foarte reduse. Odată ajunse la locul intervenției și expuse la stimulul corespunzător, aceste unelte revin la configurația funcțională, permițând manevre precise în spații anatomice greu accesibile. Această abordare minimizează trauma chirurgicală și reduce timpul de recuperare postoperatorie.
- **Implanturi minim invazive:** implanturile fabricate din polimeri cu memorie de formă pot fi introduse în organism într-o formă temporar compactă și se activează ulterior, adaptându-se anatomiei pacientului. Exemple includ stenturi, dispozitive de fixare osoasă sau implanturi vasculare. Datorită proprietăților lor elastice și biocompatibile, aceste implanturi reduc necesitatea intervențiilor chirurgicale extinse și pot fi personalizate pentru a răspunde cerințelor biomecanice specifice fiecărui pacient.

BIBLIOGRAFIE

- Abdoli, S., Asgari Lajayer, B., Bagheri Novair, S., & Price, G. W. (2025). Unlocking the potential of biosurfactants in agriculture: novel applications and future directions. *Sustainability*, *17*(5), 2110.
- Abdullah, A. M., Hamidah, H., & Alam, M. Z. (2017). Research progress in biofloculants from bacteria. *International Food Research Journal*, *24*.
- Abka-Khajouei, R., Tounsi, L., Shahabi, N., Patel, A. K., Abdelkafi, S., & Michaud, P. (2022). Structures, properties and applications of alginates. *Marine Drugs*, *20*(6), 364.
- Achaw, O. W., & Danso-Boateng, E. (2021). Soaps and detergents. In *Chemical and process industries: With examples of industries in Ghana*. Cham: Springer International Publishing, pp. 1-37.
- Akimbekov, N., Digel, I., Zhubanova, A., Tastambek, K. T., Tepecik, A., & Sheralkhan, D. (2024). Biotechnological potentials of surfactants in coal utilization: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, *31*(43), 55099-55118.
- Akhtar, M. F., Hanif, M., & Ranjha, N. M. (2016). Methods of synthesis of hydrogels... A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, *24*(5), 554-559.
- Alam, M. A., Vandamme, D., Chun, W., Zhao, X., Foubert, I., Wang, Z., ... & Yuan, Z. (2016). Bioflocculation as an innovative harvesting strategy for microalgae. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *15*(4), 573-583.
- Al-Mutairi, N. H., Mehdi, A. H., & Kadhim, B. J. (2022). Nanocomposites materials definitions, types and some of their applications: A review. *European Journal of Research Development and Sustainability*, *3*(2), 102-108.
- Al-Rmedh, Y. S. S., Ali, H. I., & Al-Sahlany, S. T. G. (2023, April). Curdlan gum, properties, benefits and applications. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 1158, No. 11, IOP Publishing, p. 112011.
- Aljuboori, A. H. R., Idris, A., Al-Joubory, H. H. R., Uemura, Y., & Abubakar, B. I. (2015). Flocculation behavior and mechanism of biofloculant produced by *Aspergillus flavus*. *Journal of environmental management*, *150*, 466-471.
- Almeida, M., Reis, R. L., & Silva, T. H. (2020). Marine invertebrates are a source of bioadhesives with biomimetic interest. *Materials Science and Engineering: C*, *108*, 110467.
- Aquinas, N., Chithra, C. H., & Bhat, M. R. (2024). Progress in bioproduction, characterization and applications of pullulan: A review. *Polymer Bulletin*, *81*(14), 12347-12382.
- Arias, A., González-García, S., González-Rodríguez, S., Feijoo, G., & Moreira, M. T. (2020). Cradle-to-gate Life Cycle Assessment of bio-adhesives for the wood panel industry. A comparison with petrochemical alternatives. *Science of The Total Environment*, *738*, 140357.
- Arikan, E. B., & Ozsoy, H. D. (2015). A review: investigation of bioplastics. *Journal of Civil Engineering and Architecture*, *9*(1), 188-192.
- Aydin, M. C., Işik, E., & Ulu, A. E. (2016). Emerging sustainable/green cleaning products: health and environmental risks. *Journal of Current Construction Issues. Civil engineering present problems, innovative solutions - Sustainable Development in Construction*. ed. Jarosław Górecki, BGJ Consulting.
- Bahniuk, M. S., Alidina, F., Tan, X., & Unsworth, L. D. (2022). The last 25 years of research on biofloculants for kaolin flocculation with recent trends and technical challenges for the future. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, *10*, 1048755.
- Barrera, G., Tiberto, P., Allia, P., Bonelli, B., Esposito, S., Marocco, A., ... & Leterrier, Y. (2019). Magnetic properties of nanocomposites. *Applied Sciences*, *9*(2), 212.
- Basiron, J., Abdollah, M. F. B., Abdullah, M. I. C., & Amiruddin, H. (2023). Lubricant mechanisms of eco-friendly lubricant blended with mineral oil for steel-steel contact. *Tribology International*, *186*, 108653.

- Bashir, S., Hina, M., Iqbal, J., Rajpar, A. H., Mujtaba, M. A., Alghamdi, N. A., ... & Ramesh, S. (2020). Fundamental concepts of hydrogels: Synthesis, properties, and their applications. *Polymers*, *12*(11), 2702.
- Berezina, N. (2016). Production and application of chitin. *Physical Sciences Reviews*, *1*(9), 20160048.
- Bhattacharya, B., Ghosh, T. K., & Das, N. (2017). Application of bio-surfactants in cosmetics and pharmaceutical industry. *Scholars Academic Journal of Pharmacy*, *6*(7), 320-329.
- Bilan, R., Nabiev, I., & Sukhanova, A. (2016). Quantum dot-based nanotools for bioimaging, diagnostics, and drug delivery. *ChemBioChem*, *17*(22), 2103-2114.
- Brennan, M. J., Kilbride, B. F., Wilker, J. J., & Liu, J. C. (2017). A bioinspired elastin-based protein for a cyto-compatible underwater adhesive. *Biomaterials*, *124*, 116-125.
- Cancilla, F., Martorana, A., Fiorica, C., Pitarresi, G., Craparo, E. F., Drago, S. E., & Palumbo, F. S. (2025). Development and characterization of injectable, bioadhesive, pH-responsive hyaluronic acid-based hydrogels for enhanced postoperative cancer therapy. *International Journal of Pharmaceutics*, 126233.
- Carpa, R., Remizovschi, A., Culda, C.A., & Butiuc-Keul, A.L., 2022, Inherent and composite hydrogels as promising materials to limit antimicrobial resistance. *Gels*, *8*(70).
- Carpa, R., Farkas, A., Dobrota, C., & Butiuc-Keul, A., 2023. Double-network chitosan-based hydrogels with improved mechanical, conductive, antimicrobial, and antibiofouling properties. *Gels*, *9*(4), 278
- de Carvalho, A. C. W., Paiva, N. F., Demonari, I. K., Duarte, M. P. F., do Couto, R. O., de Freitas, O., & Vicentini, F. T. M. D. C. (2023). The potential of films as transmucosal drug delivery systems. *Pharmaceutics*, *15*(11), 2583.
- Chaturvedi, S., Kulshrestha, S., Bhardwaj, K., & Jangir, R. (2021). A review on properties and applications of xanthan gum. In *Microbial polymers: applications and ecological perspectives*, Springer Nature, pp. 87-107.
- Chen, Q., & Liu, Z. (2019). Fabrication and applications of solid-state nanopores. *Sensors*, *19*(8), 1886.
- Chernyshova, I., Slabov, V., & Kota, H. R. (2023). Emerging application of biosurfactants in metal extraction. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *68*, 101763.
- Chiang, C. H., & Yeh, M. K. (2003). Contribution of poly (amino acids) to advances in pharmaceutical biotechnology. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, *4*(5), 323-330.
- Coles, S. (2013). Bioplastics from lipids. *Bio-Based Plastics: Materials and Applications*, 117-135.
- Corrales Daniela, G., Rojas Nathalie, F., Vindas Grettel, S., Muñoz Maripaz, S., Rojas Marianela, C., Brenes Daniela, M., ... & Redondo German, M. (2022). Dendrimers and their applications. *Journal of Drug Delivery & Therapeutics*, *12*.
- Dalton, D. A., Ma, C., Murthy, G. S., & Strauss, S. H. (2012). Bioplastic production by transgenic poplar. *Information Systems for Biotechnology News Report (Jan)*, 7-10.
- Delaey, J., Dubruel, P., & Van Vlierberghe, S. (2020). Shape-memory polymers for biomedical applications. *Advanced Functional Materials*, *30*(44), 1909047.
- Delgado, L. L., & Masuelli, M. (2019). Polysaccharides: concepts and classification. *Evolution in Polymer Technology Journal*, *2*(2), 180013.
- Dev, M. J., Warke, R. G., Warke, G. M., Mahajan, G. B., Patil, T. A., & Singhal, R. S. (2022). Advances in fermentative production, purification, characterization and applications of gellan gum. *Bioresource Technology*, *359*, 127498.
- Diyana, Z. N., Jumaidin, R., Selamat, M. Z., Ghazali, I., Julmohammad, N., Huda, N., & Ilyas, R. A. (2021). Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: A review. *Polymers*, *13*(9), 1396.
- Dunky, M. (2023). Introduction to Naturally-Based (Bio-) Adhesives. In *Biobased Adhesives: Sources, Characteristics and Applications*, Wiley, pp. 1-44.
- Durai, P., Batool, M., & Choi, S. (2015). Structure and effects of cyanobacterial lipopolysaccharides. *Marine Drugs*, *13*(7), 4217-4230.

- Dwari, R. K., & Mishra, B. K. (2019). Evaluation of flocculation characteristics of kaolinite dispersion system using guar gum: a green flocculant. *International Journal of Mining Science and Technology*, 29(5), 745-755.
- Elzagheid, M. (2024). *Biomacromolecules: Carbohydrates, Lipids, Proteins and Nucleic Acids*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.4
- Favi, P. M., Yi, S., Lenaghan, S. C., Xia, L., & Zhang, M. (2014). Inspiration from the natural world: from bio-adhesives to bio-inspired adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28(3-4), 290-319.
- Felix, M., Perez-Puyana, V., Romero, A., & Guerrero, A. (2017). Development of protein-based bioplastics modified with different additives. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(42), 45430.
- Foster, L. J. R. (2015). Bioadhesives as surgical sealants: A Review. *Bioadhesive and Biomimetics from Nature to Applications*, 203-234.
- Freitas, F., Alves, V. D., & Reis, M. A. (2011). Advances in bacterial exopolysaccharides: from production to biotechnological applications. *Trends in Biotechnology*, 29(8), 388-398.
- Frigoli, M., Krupa, M. P., Hooyberghs, G., Lowdon, J. W., Cleij, T. J., Diliën, H., ... & van Grinsven, B. (2024). Electrochemical sensors for antibiotic detection: a focused review with a brief overview of commercial technologies. *Sensors*, 24(17), 5576.
- Fu, S., Sun, Z., Huang, P., Li, Y., & Hu, N. (2019). Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*, 1(1), 2-30.
- Geetha, S. J., Banat, I. M., & Joshi, S. J. (2018). Biosurfactants: Production and potential applications in microbial enhanced oil recovery (MEOR). *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 14, 23-32.
- Ghasemiyeh, P., & Mohammadi-Samani, S. (2019). Hydrogels as drug delivery systems; pros and cons. *Trends in Pharmacological Sciences*, 5(1), 7-24.
- Ghimici, L., Constantin, M., & Fundueanu, G. (2010). Novel biodegradable flocculating agents based on pullulan. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 351-358.
- Ghribi, D., & Ellouze-Chaabouni, S. (2011). Enhancement of *Bacillus subtilis* lipopeptide biosurfactants production through optimization of medium composition and adequate control of aeration. *Biotechnology Research International*, 2011(1), 653654.
- Giagnorio, M., Amelio, A., Grüttner, H., & Tiraferri, A. (2017). Environmental impacts of detergents and benefits of their recovery in the laundering industry. *Journal of Cleaner Production*, 154, 593-601.
- Gor, T., Mahida, D. K., Patel, A., & Gondaliya, N. (2025). Biosurfactants and Bioemulsifiers in Cosmetics: A Sustainable Approach to Formulation. In *Microbial Surfactants in Pharmaceuticals and Cosmetics*. CRC Press, pp. 173-188.
- Gross, R. A., & Kalra, B. (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297(5582), 803-807.
- Guo, J., Lau, A. K., Zhang, Y., & Zhao, J. (2015). Characterization and flocculation mechanism of a bioflocculant from potato starch wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99(14), 5855-5861.
- Han, S. Y., An, S., & Cho, S. W. (2024). Advanced bioadhesive hydrogels for skin care and therapy. *Advanced Therapeutics*, 7(1), 2300125.
- Hasan, F., Shah, A., Javed, S., & Hameed, A. (2013). Enzymes used in detergents: Lipases. *African Journal of Biotechnology*, 9(31), 4836-4844. <https://doi.org/10.4314/ajb.v9i31>.
- Ho, Y. C., Norli, I., Alkarkhi, A. F., & Morad, N. (2009). Analysis and optimization of flocculation activity and turbidity reduction in kaolin suspension using pectin as a biopolymer flocculant. *Water Science and Technology*, 60(3), 771-781.
- Ho, T. C., Chang, C. C., Chan, H. P., Chung, T. W., Shu, C. W., Chuang, K. P., ... & Tyan, Y. C. (2022). Hydrogels: properties and applications in biomedicine. *Molecules*, 27(9), 2902.
- Jahagirdar, R. G., & Hubballi, P. (2015). Curbing Carcinoma using Nanotechnology. *International Journal on Emerging Technologies*, 6(2), 266.
- Jendrossek, D., & Handrick, R. (2002). Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates. *Annual Review of Microbiology*, 56(1), 403-432.

- Kaczorek, E., Pacholak, A., Zdarta, A., & Smulek, W. (2018). The impact of biosurfactants on microbial cell properties leading to hydrocarbon bioavailability increase. *Colloids and Interfaces*, 2(3), 35.
- Kar, S., Bindal, R. C., & Tewari, P. K. (2012). Carbon nanotube membranes for desalination and water purification: Challenges and opportunities. *Nano Today*, 7(5), 385-389.
- Kaur, V., Bera, M. B., Panesar, P. S., Kumar, H., & Kennedy, J. F. (2014). Welan gum: microbial production, characterization, and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 65, 454-461.
- Khan, W. S., Hamadneh, N. N., & Khan, W. A. (2016). Polymer nanocomposites—synthesis techniques, classification and properties. *Science and applications of Tailored Nanostructures*, 50, 51-67.
- Khanlari, S., & Dubé, M. A. (2013). Bioadhesives: a review. *Macromolecular Reaction Engineering*, 7(11), 573-587.
- Kogawa, A. C., Cernic, B. G., do Couto, L. G. D., & Salgado, H. R. N. (2017). Synthetic detergents: 100 years of history. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 25(6), 934-938.
- Koshani, R., Tavakolian, M., & van de Ven, T. G. (2020). Cellulose-based dispersants and flocculants. *Journal of Materials Chemistry B*, 8(46), 10502-10526.
- Kumar, S. R., & Gopinath, P. (2017). Nano-bioremediation applications of nanotechnology for bioremediation. *Handbook of advanced industrial and hazardous wastes management*, 27-48.
- Lang, S., & Wagner, F. (2017). Structure and properties of biosurfactants. In *Biosurfactants and Biotechnology*. Routledge, pp. 21-45.
- Lete, M. G., Monasterio, B. G., Collado, M. I., Medina, M., Sot, J., Alonso, A., & Goñi, F. M. (2019). Fast and slow biomembrane solubilizing detergents: Insights into their mechanism of action. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 183, 110430.
- Li, H., Zhang, Y., Li, C., Zhou, Z., Nie, X., Chen, Y., ... & Sharma, S. (2022). Extreme pressure and antiwear additives for lubricant: academic insights and perspectives. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 120(1), 1-27.
- Linke, D. (2009). Detergents: an overview. *Methods in enzymology*, 463, 603-617.
- Liu, C., Qin, H., & Mather, P. T. (2007). Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 17(16), 1543-1558.
- Liu, L., Zhou, M., Jin, L., Li, L., Mo, Y., Su, G., ... & Tian, Y. (2019). Recent advances in friction and lubrication of graphene and other 2D materials: Mechanisms and applications. *Friction*, 7(3), 199-216.
- Loganathan, S., & Sankaran, S. (2021). Surface chemical and selective flocculation studies on iron oxide and silica suspensions in the presence of xanthan gum. *Minerals Engineering*, 160, 106668.
- Losetty, V., Lakkaboyana, S. K., Chappidi, H. Y., Venkateswarlu, K., Trilaksana, H., Koduru, J. R., ... & Knani, S. (2025). Transformative applications of polymer-based metal oxide nanocomposites in medicine, industry, and environmental remediation: a review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-33.
- Lu, Y., Xu, X., & Li, J. (2023). Recent advances in adhesive materials used in the biomedical field: Adhesive properties, mechanism, and applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 11(15), 3338-3355.
- Madaan, V., Chanana, A., Kataria, M. K., & Bilandi, A. (2014). Emulsion technology and recent trends in emulsion applications. *International Research Journal of Pharmacy*, 5(7), 533-42.
- Madni, A., Khalid, A., Wahid, F., Ayub, H., Khan, R., & Kousar, R. (2021). Preparation and applications of guar gum composites in biomedical, pharmaceutical, food, and cosmetics industries. *Current Nanoscience*, 17(3), 365-379.
- Malaki, M., Xu, W., Kasar, A. K., Menezes, P. L., Dieringa, H., Varma, R. S., & Gupta, M. (2019). Advanced metal matrix nanocomposites. *Metals*, 9(3), 330.
- Mancuso Nichols, C. A., Nairn, K. M., Glattauer, V., Blackburn, S. I., Ramshaw, J. A., & Graham, L. D. (2009). Screening microalgal cultures in search of microbial exopolysaccharides with potential as adhesives. *The Journal of Adhesion*, 85(2-3), 97-125.

- Manna, S., Nath, N. C., Sarkar, P., Karmakar, S., Gupta, P., Jana, S., ... & Sen, O. (2026). Alginate-based target specific bioadhesive drug delivery systems: a review. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 75(2), 212-238.
- Manoharan, R. K., Ayyaru, S., & Ahn, Y. H. (2020). Auto-cleaning functionalization of the polyvinylidene fluoride membrane by the biocidal oxine/TiO₂ nanocomposite for anti-biofouling properties. *New Journal of Chemistry*, 44(3), 807-816.
- Meng, H., & Li, G. (2013). A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *polymer*, 54(9), 2199-2221.
- Mnif, I., Mouna, B., Marwa, E., & Dhouha, G. (2023). Biosurfactants as emerging substitutes of their synthetic counterpart in detergent formula: efficiency and environmental friendly. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(7), 2779-2791.
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G. *et al.* Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. *Environmental Chemistry Letters* 17, 1667–1692 (2019).
- Mohammed, J. N., & Dagang, W. R. Z. W. (2019). Role of cationization in bioflocculant efficiency: a review. *Environmental Processes*, 6(2), 355-376.
- Morimune-Moriya, S., Obara, K., Fuseya, M., & Katanosaka, M. (2021). Development and characterization of strong, heat-resistant and thermally conductive polyimide/nanodiamond nanocomposites. *Polymer*, 230, 124098.
- Mukherjee, A., Bhattacharya, J., & Moulick, R. G. (2020). Nanodevices: the future of medical diagnostics. In *NanoBioMedicine* (pp. 371-388). Singapore: Springer Singapore.
- Mulligan, C. N. (2005). Environmental applications for biosurfactants. *Environmental pollution*, 133(2), 183-198.
- Najafi, F., Salami-Kalajahi, M., & Roghani-Mamaqani, H. (2021). A review on synthesis and applications of dendrimers. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(3), 503-517.
- Narancic, T., Cerrone, F., Beagan, N., & O'Connor, K. E. (2020). Recent advances in bioplastics: application and biodegradation. *Polymers*, 12(4), 920.
- Nie, M., Liu, C., Pan, Y-C., Jiang, C-X., Li, B-R., Yu, X-J., Wu, X-Y., Zheng, S-N. (2018). Development and evaluation of oral Cancer quality-of-life questionnaire (QOL-OC). *BMC Cancer*. 18. 10.1186/s12885-018-4378-6.
- Nikolova, C., & Gutierrez, T. (2020). Use of microorganisms in the recovery of oil from recalcitrant oil reservoirs: Current state of knowledge, technological advances and future perspectives. *Frontiers in microbiology*, 10, 2996.
- Okaiyeto, K., Nwodo, U. U., Okoli, S. A., Mabinya, L. V., & Okoh, A. I. (2016). Implications for public health demands alternatives to inorganic and synthetic flocculants: bioflocculants as important candidates. *Microbiology Open*, 5(2), 177-211.
- Okpala, C. C. (2013). Nanocomposites—an overview. *Int. J. Eng. Res. Dev*, 8(11), 17.
- Okpala, C. C. (2014). The benefits and applications of nanocomposites. *Int. J. Adv. Eng. Tech*, 12, 18.
- Palit, S., & Hussain, C. M. (2020). Functionalization of nanomaterials for industrial applications: recent and future perspectives. In *Handbook of functionalized nanomaterials for industrial applications* (pp. 3-14). Elsevier.
- Paradise, M., & Goswami, T. (2007). Carbon nanotubes—production and industrial applications. *Materials & design*, 28(5), 1477-1489.
- Parente, M. E., Ochoa Andrade, A., Ares, G., Russo, F., & Jiménez-Kairuz, Á. (2015). Bioadhesive hydrogels for cosmetic applications. *International journal of cosmetic science*, 37(5), 511-518.
- Park, J. B., & Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials*. New York, NY: Springer New York.
- Patel, D. K., Kim, H. B., Dutta, S. D., Ganguly, K., & Lim, K. T. (2020). Carbon nanotubes-based nanomaterials and their agricultural and biotechnological applications. *Materials*, 13(7), 1679.

- Petricoin III, E. F., Hackett, J. L., Lesko, L. J., Puri, R. K., Gutman, S. I., Chumakov, K., ... & Sistare, F. D. (2002). Medical applications of microarray technologies: a regulatory science perspective. *Nature genetics*, 32 (Suppl 4), 474-479.
- Pissis, P., & Kyritsis, A. (2013). Hydration studies in polymer hydrogels. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51(3), 159-175.
- Pleskova, S., Mikheeva, E., & Gornostaeva, E. (2018). Using quantum dots in biology and medicine. *Cellular and molecular toxicology of nanoparticles*, 323-334.
- Poli, A., Di Donato, P., Abbamondi, G. R., & Nicolaus, B. (2011). Synthesis, production, and biotechnological applications of exopolysaccharides and polyhydroxyalkanoates by archaea. *Archaea*, 2011(1), 693253.
- Pourjavadi, A., Heydarpour, R., & Tehrani, Z. M. (2021). Multi-stimuli-responsive hydrogels and their medical applications. *New Journal of Chemistry*, 45(35), 15705-15717.
- Prados, E., & Maicas, S. (2016). Bacterial production of hydroxyalkanoates (PHA). *Universal Journal of Microbiology Research*, 4(1), 23-30.
- Ramburrun, P., Khan, R. A., & Choonara, Y. E. (2022). Design, preparation, and functionalization of nanobiomaterials for enhanced efficacy in current and future biomedical applications. *Nanotechnology Reviews*, 11(1), 1802-1826.
- Rahaman, S. M., Bhattarai, A., Kumar, D., Singh, B., & Saha, B. (2023). Application of biosurfactants as emulsifiers in the processing of food products with diverse utilization in the baked goods. In *Applications of next generation biosurfactants in the food sector*. Academic Press, pp. 203-237.
- Rastogi, V., Yadav, P., Bhattacharya, S. S., Mishra, A. K., Verma, N., Verma, A., & Pandit, J. K. (2014). Carbon nanotubes: an emerging drug carrier for targeting cancer cells. *Journal of drug delivery*, 2014(1), 670815.
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E. (2004). Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. *San Diego, California*, 5, 162-4.
- Ratner, B. D. (2015). Healing with medical implants: The body battles back. *Science Translational Medicine*, 7(272), 272fs4-272fs4.
- Rokaya, D., Skallevoid, H. E., Srimaneepong, V., Marya, A., Shah, P. K., Khurshid, Z., ... & Sapkota, J. (2023). Shape memory polymeric materials for biomedical applications: an update. *Journal of Composites Science*, 7(1), 24.
- Salwowska, N. M., Bebenek, K. A., Źądło, D. A., & Wcisło-Dziadecka, D. L. (2016). Physiochemical properties and application of hyaluronic acid: a systematic review. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 15(4), 520-526.
- Schmid, J., Meyer, V., & Sieber, V. (2011). Scleroglucan: biosynthesis, production and application of a versatile hydrocolloid. *Applied microbiology and biotechnology*, 91(4), 937-947.
- Shafie, M. H., Kamal, M. L., Zulkiflee, F. F., Hasan, S., Uyup, N. H., Abdullah, S., ... & Zafarina, Z. (2022). Application of Carrageenan extract from red seaweed (Rhodophyta) in cosmetic products: A review. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(9), 100613.
- Scharf, T. W., & Prasad, S. V. (2013). Solid lubricants: a review. *Journal of Materials Science*, 48(2), 511-531.
- Shah, M., Rajhans, S., Pandya, H. A., & Mankad, A. U. (2021). Bioplastic for future: A review then and now. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 9(2), 056-067.
- Shanmugam, M., & Abirami, R. G. (2019). Microbial polysaccharides-chemistry and applications. *Journal of Biologically Active Products from Nature*, 9(1), 73-78.
- Sharma, J., Sundar, D., & Srivastava, P. (2023). Advantages and disadvantages of biosurfactants over other synthetic surfactants. In *Advancements in Biosurfactants Research* (pp. 505-523). Cham: Springer International Publishing.
- Sharma, R., Nath, P. C., Bhunia, B., & Bandyopadhyay, T. K. (2024). Microbial exopolysaccharides: Production, properties, and food applications. In *Food Process Engineering and Technology: Safety, Packaging, Nanotechnologies and Human Health* (pp. 441-469). Singapore: Springer Nature Singapore.

- Shoeb, E., Akhlaq, F., Badar, U., Akhter, J., & Imtiaz, S. (2013). Classification and industrial applications of biosurfactants. *Academic Research International*, 4(3), 243.
- Siegel, R. W., Chang, S. K., Ash, B. J., Stone, J. A. P. M., Ajayan, P. M., Doremus, R. W., & Schadler, L. S. (2001). Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites. *Scripta Materialia*, 44(8-9), 2061-2064.
- Sidek, I. S., Draman, S. F. S., Abdullah, S. R. S., & Anuar, N. (2019). Current development on bioplastics and its future prospects: an introductory review. *INWASCON Technology Magazine*, 1, 3-8.
- Singh, A., Suki, M., Sharma, R., & Ingle, P. (2020). Applications of nanotechnology: a review. *Int J Adv Res Chem Sci*, 7(2), 16-32.
- Singh, K. R., Nayak, V., & Singh, R. P. (2021). Introduction to bionanomaterials: an overview. *Bionanomaterials: Fundamentals and Biomedical Applications*, 1-1.
- Singh, A. K., Sharma, R., Kujur, V. S., Poddar, M., Kumar, A., Kumar, S., ... & Kumar, R. (2025). Integration of nanotechnology and nanomaterials in biomaterials research. *Biomaterials Connect*, 2(1), 1-10.
- Sireesha, M., Jagadeesh Babu, V., Kranthi Kiran, A. S., & Ramakrishna, S. (2018). A review on carbon nanotubes in biosensor devices and their applications in medicine. *Nanocomposites*, 4(2), 36-57.
- Sonmez, S., Gong, R., Kotkar, P., Pekarovicova, A., & Fleming, P. D. (2022). A survey on the effects of environmentally friendly soy protein inks on flexography print parameters in the packaging industry. *Cellulose Chemistry and Technology*, 56(5/6), 637-645.
- Srikanth, R., Reddy, C. H. S., Siddartha, G., Ramaiah, M. J., & Uppuluri, K. B. (2015). Review on production, characterization and applications of microbial levan. *Carbohydrate Polymers*, 120, 102-114.
- Stephen, A. M., & Phillips, G. O. (2016). *Food polysaccharides and their applications*. CRC press.
- Tang, J., Huang, C., Liu, Y., Wang, T., Yu, M., Hao, H., ... & Wu, M. (2023). Metal-organic framework nanoshell structures: preparation and biomedical applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 490, 215211.
- Tangler-Bayramtan, M., Alam, B., Sucu, M., Delibas, T., & Yaman, I. O. (2022). Cement and hydroxyethyl methyl cellulose interaction: The performance of cement-based adhesives. *Materials and Structures*, 55(3), 91.
- Thakur, N. (2020). To Study the Adhesion Capacity of The natural gum on various substrates. *International Journal of Pharmaceutical Research (09752366)*.
- Thakur, S., Verma, A., Kumar, V., Yang, X. J., Krishnamurthy, S., Coulon, F., & Thakur, V. K. (2022). Cellulosic biomass-based sustainable hydrogels for wastewater remediation: chemistry and prospective. *Fuel*, 309, 122114.
- Thang, N. H., Chien, T. B., & Cuong, D. X. (2023). Polymer-based hydrogels applied in drug delivery: An overview. *Gels*, 9(7), 523.
- Thanh, N. T., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, 114(15), 7610-7630.
- Thulasisingh, A., Venkatesan, S. A., & Kumar, S. (2024). Green biopolysaccharides and its utilisation as biodegradable material in diverse fields: A review. *Polymer Bulletin*, 81(1), 165-187.
- Tunçer, S. (2021). Biopolysaccharides: properties and applications. *Polysaccharides: properties and applications*, 95-134.
- Ugoeze, K. C. (2020). Bioadhesive polymers for drug delivery applications. *Bioadhesives in Drug Delivery*, 29-56.
- Ukwela, E. J., Muhammad, S. R. S., Mazelan, S., Mohamad, S. J., Chian, W. C., Vethamony, P., ... & Jung, L. H. (2024). Benefits of phospholipids in aquafeed development: a review. *Planetary Sustainability*, 2(1), 5-24.
- Vanti, G. (2021). Recent strategies in nanodelivery systems for natural products: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(6), 4311-4326.

- Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K. H., Hess, M., Hodge, P., Kubisa, P., ... & Schué, F. (2012). Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*, 84(2), 377-410.
- Vijayakumar, S., & Saravanan, V. (2015). Biosurfactants-types, sources and applications. *Research Journal of Microbiology*, 10(5), 181-192.
- Voet, D., & Voet, J. G. (2010). *Biochemistry*. John Wiley & Sons.
- Walkowiak, B., Siatkowska, M., & Komorowski, P. (2025). Bionanomaterials or nanobiomaterials: differences in definitions and applications. *Journal of Functional Biomaterials*, 16(9), 351.
- Wang, Y., & Eli, W. (2010). Synthesis of biodegradable high-alkali magnesium oleate detergent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(6), 2589-2592.
- Wang, R., Dijkstra, P. J., & Karperien, M. (2016). Dextran. In *Biomaterials from nature for advanced devices and therapies*, Wiley, pp. 307-319.
- Wang, J., Wang, L., Zhu, Y., Zhang, J., Liao, J., Wang, S., ... & Yang, F. (2016). A high accuracy cantilever array sensor for early liver cancer diagnosis. *Biomedical Microdevices*, 18(6), 110.
- Wang, W., Tan, J., Nima, L., Sang, Y., Cai, X., & Xue, H. (2022). Polysaccharides from fungi: A review on their extraction, purification, structural features, and biological activities. *Food Chemistry: X*, 15, 100414.
- Wang, L., Zhu, F., Liu, E., Yang, Y., Yu, Q., He, Y., ... & Chen, X. (2024). Progress in advanced carbon nanotubes composites for air purification. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 7(3), 100.
- Watson, J. D. (2004). *Molecular biology of the gene*. Pearson Education India.
- Wei, M., Gao, Y., Li, X., & Serpe, M. J. (2017). Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polymer Chemistry*, 8(1), 127-143.
- Williams, D. (2014). *Essential biomaterials science*. Cambridge University Press.
- Xia, Y., He, Y., Zhang, F., Liu, Y., & Leng, J. (2021). A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications. *Advanced Materials*, 33(6), 2000713.
- Yang, M., Yamauchi, K., Kurokawa, M., & Asakura, T. (2007). Design of silk-like biomaterials inspired by mussel-adhesive protein. *Tissue Engineering*, 13(12), 2941-2947.
- Yang, C., Shang, S., Shou, D., Ran, L., Lan, G., & Hu, E. (2021). Transforming natural silk nonwovens into robust bioadhesives for in vivo tissue amendment. *Journal of Cleaner Production*, 314, 127996.
- Yee, C. S., Okomoda, V. T., Hashim, F., Waiho, K., Abdullah, S. R. S., Alamanjo, C., ... & Kasan, N. A. (2021). Marine microalgae co-cultured with floc-forming bacterium: insight into growth and lipid productivity. *PeerJ*, 9, e11217.
- Yıldırım, M., Demirkaya, D. B., Aydın, C., & Yalcın, S. (2024). Cytotoxicity and Biocompatibility of Bionanomaterials. In *Bionanomaterials for Industrial Applications*, CRC Press, pp. 325-346.
- Zaokari, Y., Persaud, A., & Ibrahim, A. (2020). Biomaterials for adhesion in orthopedic applications: a review. *Engineered Regeneration*, 1, 51-63.
- Zare, Y., & Shabani, I. (2016). Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 60, 195-203.
- Zarrabi, A. (2023). Biological applications of green bionanomaterials: diagnosis applications. In *Synthesis of Bionanomaterials for Biomedical Applications*. Elsevier, pp. 443-467.
- Zezulka, Š., Maršálek, B., Maršálková, E., Odehnalová, K., Pavlíková, M., & Lamaczová, A. (2024). Suspended particles in water and energetically sustainable solutions of their removal—A Review. *Processes*, 12(12), 2627.
- <https://www.fda.gov>
- <https://www.ema.europa.eu>

CUPRINS

Capitol 1 Generalități despre biopolimeri	5
Subcapitol 1.1. Criterii de clasificare a biopolimerilor	5
Subcapitol 1.2. Diferențe între biopolimeri și polimerii sintetici	7
Subcapitol 1.3. Descrierea principalelor clase de biopolimeri.....	8
Subcapitol 1.4. Utilizările biopolimerilor	15
Subcapitol 1.5. Piața biomaterialelor	15
Subcapitol 1.6. Caracteristicile biomaterialelor	15
Subcapitol 1.7. Standardizarea biomaterialelor	16
Subcapitol 1.8. Provocări viitoare referitoare la obținerea de noi biomateriale	17
Capitol 2 Bipolizaharide (Biogume)	18
Subcapitol 2.1. Surse de bipolizaharide	18
Subcapitol 2.2. Clasificarea bipolizaharidelor	18
Subcapitol 2.3. Polizaharide microbiene.....	19
Subcapitol 2.4. Biopolimeri din ciuperci	24
Subcapitol 2.5. Exopolizaharide din <i>Archaea</i>	24
Subcapitol 2.6. Bipolizaharide din alge, plante	25
Capitol 3 Biosurfactanți și bioemulgatori.....	27
Subcapitol 3.1 Avantajele și dezavantajele utilizării biosurfactanților și bioemulgatorilor	27
Subcapitol 3.2. Structura și clasificarea biosurfactanților și bioemulgatorilor	28
Subcapitol 3.3. Principalele tipuri de biosurfactanți și bioemulgatori.....	30
Subcapitol 3.4. Producerea comercială a biosurfactanților	31
Subcapitol 3.5. Utilizarea biosurfactanților și bioemulgatorilor.....	32
Capitol 4 Biofloculați	37
Subcapitol 4.1 Caracteristicile floculanților.....	37
Subcapitol 4.2. Biofloculanții	38
Subcapitol 4.3. Principalii biofloculanți naturali	38
Subcapitol 4.4. Aplicațiile biofloculanților	40
Capitol 5 Bioadezivi (Biopolimeri proteici)	41
Subcapitol 5.1 Tipuri de bioadezivi	41
Subcapitol 5.2. Progrese comerciale și aplicații ale bioadezivilor.....	43
Subcapitol 5.3. Metode de producere a bioadezivilor.....	50
Subcapitol 5.4. Aplicații comerciale ale bioadezivilor	50
Capitol 6 Biodetergenți și biolubrifianți	53
Subcapitol 6.1 Detergenți și biodetergenți	53
Subcapitol 6.2. Lubrifianți și biolubrifianți	57
Capitol 7 Bioplastic	61
Subcapitol 7.1 Proprietățile bioplasticului	61
Subcapitol 7.2. Utilizările bioplasticelor.....	63
Subcapitol 7.3. Tipuri de bioplastice	64
Capitol 8 Nanocompozite, materiale hibrid.....	70
Subcapitol 8.1 Caracteristici generale ale nanocompozitelor	70
Subcapitol 8.2. Procedee de obținere a nanoparticulelor	71
Subcapitol 8.3. Proprietățile nanocompozitelor.....	72

Subcapitol 8.4. Utilizările nanocompozitelor	73
Subcapitol 8.5. Tipuri de nanocompozite	73
Capitol 9 Bionanomateriale.....	79
Subcapitol 9.1. Caracteristici generale ale bionanomaterialelor	79
Subcapitol 9.2. Producerea bionanomaterialelor	79
Subcapitol 9.3. Aspecte importante în dezvoltarea și utilizarea bionanomaterialelor	80
Subcapitol 9.4. Domenii de aplicare a bionanomaterialelor	81
Subcapitol 9.5. Bionanomateriale/nanotehnologii utilizate în biologie/medicină	82
Subcapitol 9.6. Bionanomateriale/nanotehnologii utilizate în agricultură.....	93
Subcapitol 9.7. Bionanomateriale/nanotehnologii utilizate în protecția mediului.....	93
Subcapitol 9.8. Bionanomateriale/nanotehnologii utilizate în producerea de materiale inteligente	94
Subcapitol 9.9. Perspective în utilizarea nanomaterialelor	95
Capitol 10 Polimeri smart	96
Subcapitol 10.1 Hidrogeluri.....	96
Subcapitol 10.2. Polimeri cu memorie.....	102
Bibliografie	105

