

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului**

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL UNOR COMBINAȚII
COMPLEXE ALE PRODUSELOR NATURALE CU
STRUCTURĂ AROMATICĂ**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific:

Profesor emerit dr. ing. Valentin I. Popa

Membru corespondent al ASTR

Doctorand chimist:

Tatiana Todorciuc

IAȘI-2014

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **31 octombrie 2014** la ora **10⁰⁰** în **Sala de Consiliu** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul Mangeron nr. 71A - Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"Contribuții la studiul unor combinații complexe ale produselor naturale cu structură aromatică"

elaborată de doamna chimist **TATIANA TODORCIUC** în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul Inginerie Chimică.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Teodor Măluțan
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | președinte |
| 2. Prof. emerit dr. ing. Valentin I. Popa
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Prof. univ. dr. ing. Dan Gavrilesco
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | referent oficial |
| 4. Prof. univ. dr. chim. Viorica Dulman
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași | referent oficial |
| 5. Conf. univ. dr. geochim. Dumitru Bulgaru
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași | referent oficial |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

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

 <p>Prof.univ.dr.ing. ION GIURMA</p>	<p>Secretar universitate, <i>Cristina</i> Ing.Cristina Nagiț</p>
--	--

Mulțumiri

Profundă recunoștință domnului Prof. emerit dr. ing. Valentin I. Popa pentru înțelegerea, îndrumările și înaltul profesionalism dovedit pe toată perioada studiilor pentru timpul acordat, și alese mulțumiri pentru sfaturile oferite, pentru răbdarea și ajutorul acordat pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

Profundă recunoștință doamnei Prof. dr. fiz. Irina Kratochvilova de la Institutul de fizică, Academia de Științe din Republica Cehă, pentru posibilitatea acordată de utilizare a tehnicii microscopiei de forță atomică în vederea analizei probelor.

Calde mulțumiri d-nei Șef de lucrări dr. chim. Laura Bulgariu, de la Universitatea Gh. Asachi, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului pentru ajutorul acordat în analizele și interpretările în cazul adsorbției ionilor de cupru pe lignine.

Calde mulțumiri d-lui dr. fiz. Kay Hettrich de la Institutul Fraunhofer din Potsdam, Germania, pentru analiza și interpretarea rezultatelor de porozimetrie.

Sincere mulțumiri pentru analizele de degradare termică d-nei Conf. dr. ing. Gabriela Lisă.

Sincere mulțumiri pentru analizele de spectroscopie FTIR d-nei dr. chim. Cristina Popescu.

Calde mulțumiri d-nei dr. chim. Elena Ardrelean de la Universitatea A. I. Cuza, Iași, pentru acordarea posibilității de realizare a studiilor de degradare.

Mulțumiri tuturor membrilor comisiei pentru acceptul lor de a participa la susținerea publică a acestei teze și pentru efortul depus în citirea și evaluarea manuscrisului.

Sincere mulțumiri catedrei de „Polimeri naturali și sintetici” pentru sprijinul acordat.

Mulțumiri colegilor de doctorat și tuturor celor care m-au ajutat și m-au încurajat.

Mulțumiri familiei și prietenilor care m-au susținut pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

CUPRINS

INTRODUCERE	11
PARTEA I – STUDIU DE LITERATURĂ	
CAPITOLUL I: Stadiul actual al cercetărilor privind obținerea și investigarea combinațiilor complexe ale produselor naturale cu structură aromatică	14
I. 1. Compuși polifenolici. Clase de compuși polifenolici.....	14
I. 2. Flavonoide.....	16
I. 2. 1. Structură și clasificare.....	16
I. 2. 2. Proprietăți spectrale.....	19
I. 3. Lignina.....	26
I. 3. 1. Structura chimică.....	27
I. 3. 2. Natura polimerică a ligninei.....	31
I. 4. Capacitatea de complexare a compușilor polifenolici.....	35
I. 4. 1. Complexarea flavonoidelor.....	35
I. 4. 1. 1. Complexarea flavonoidelor cu metalele polivalente.....	35
I. 4. 1. 2. Complexarea flavonoidelor cu metalele alcalino-pământoase.....	42
I. 4. 1. 3. Complexarea flavonoidelor cu metalele rare.....	43
I. 5. Aspecte analitice ale formării combinațiilor complexe ale ligninelor.....	46
I. 5. 1. Capacitatea de complexare a ligninelor.....	46
I. 5. 2. Factori care influențează procesul de complexare.....	47
I. 5. 3. Caracterizarea complecșilor ligninei.....	48
I. 6. Valorificarea ligninei și a combinațiilor complexe ale acesteia.....	55
I. 7. Rolul combinațiilor complexe în procesul de biodegradare a lemnului.....	61
I. 7. 1. Caracteristicile fungilor putregaiurilor.....	61
I. 7. 2. Ipoteze ale mecanismului de acțiune a fungilor putregaiurilor.....	63
I. 7. 3. Combinații complexe pe bază de compuși polifenolici naturali utilizați pentru protejarea substraturilor lignocelulozice.....	69
I. 8. Combinații complexe utilizate în decontaminarea apelor și bioremedierea solurilor și protejarea culturilor.....	72
I. 8. 1. Decontaminarea solului și apelor prin complexarea metalelor toxice cu derivați ligninici.....	73
I. 8. 2. Combinațiile complexe ale unor compuși polifenolici utilizați pentru protecția culturilor.....	75
PARTEA II – CONTRIBUȚII ORIGINALE	
CAPITOLUL II: Materiale și metode	80
II. 1. Materiale.....	80
II. 1. 1. Lignine nemodificate.....	80
II. 1. 2. Ligninele L1 și L2 modificate prin hidroximetilare.....	81
II. 1. 3. Coajă de molid.....	82
II. 1. 4. Mica.....	82
II. 1. 5. Hârtia de filtru.....	83
II. 1. 6. Furnirul de mestecăn.....	83
II. 1. 7. Cationii de cupru (II).....	83
II. 1. 8. Rășini furanice și alcool furfurilic.....	84
II. 2. Metode experimentale și tehnici de analiză.....	85
II. 2. 1. Studiul interacțiunii ligninei cu ioni ai cuprului(II) folosind metoda adsorbției și desorbției în sisteme eterogene.....	85
II. 2. 1. 2. Metode experimentale generale.....	85
II. 2. 1. 3. Studiul comparativ al adsorbției pe diferite tipuri de lignină.....	87
II. 2. 1. 4. Analiza stabilității complexului lignină-Cu(II) folosind metoda desorbției.....	87
II. 2. 1. 4. Pregătirea etapelor de testare a parametrilor optimi în cadrul studiului echilibrului de adsorbție.....	89
II. 2. 1. 5. Analiza fazei lichide din studiul de adsorbție: dozarea spectrofotometrică a ionilor de Cu(II).....	91
II. 2. 1. 5. Analiza fazei solide (sorbentului) obținută în urma proceselor de adsorbție.....	94
II. 2. 1. 5. 1. Porozimetria cu mercur.....	94
II. 2. 1. 5. 2. Spectroscopia FT-IR.....	96
II. 2. 1. 5. 3. Determinarea stabilității termice.....	97

II. 3. 2. Studiul ligninelor și a complecșilor acestora prin aplicarea în strat subțire pe suporturi de mică, hârtie de filtru și furnir de mesteacăn.....	98
II. 3. 2. 1. Oportunitatea studiului ligninelor aplicate în strat subțire. Obiectivele cercetării ligninei și complecșilor acesteia în sisteme mimetice.....	98
II. 3. 2. 2. Substraturi utilizate pentru studiul sistemelor mimetice care conțin lignină și combinații complexe ale acesteia.....	98
II. 3. 2. 3. Obiectivele studiului ligninei și complecșilor acesteia în sisteme mimetice.....	98
II. 3. 2. 4. Metode experimentale utilizate pentru aplicarea ligninei în strat subțire.....	99
II. 3. 2. 5. Depunerea în strat subțire a ligninei pe suportul de mică.....	99
II. 3. 4. Obținerea sistemelor care conțin lignină sau complecși ai acesteia cu suport celulozic.....	102
II. 3. 4. 1. Oportunitatea experimentării utilizând suportul celulozic.....	102
II. 3. 4. 2. Metode experimentale pentru formarea sistemelor care conțin lignină sau complecși ai ligninei pe suport celulozic.....	102
II. 3. 4. 2. A. Tratarea hârtiei utilizând metoda acoperirii prin pipetare („drop-casting”).....	104
II. 3. 4. 2. B. Tratarea hârtiei utilizând metoda acoperirii prin imersie.....	105
II. 3. 4. 3. Tratarea hârtiei de filtru în scopul îmbunătățirii anumitor proprietăți.....	105
II. 3. 4. 4. Tratarea hârtiei de filtru pentru crearea de sisteme adezive.....	107
II. 3. 5. Metode și tehnici analitice utilizate în etapele de analiză a hârtiei tratate.....	110
II. 3. 5. 1. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj.....	110
II. 3. 5. 2. Analiza prin microscopie de forță atomică.....	110
II. 3. 6. Metodologia experimentală utilizată pentru protejarea suprafeței furnirului.....	112
II. 3. 6. 1. Evaluarea gradului de hidrofobizare și a stabilității tratamentului.....	114
II. 3. 7. Obținerea extractului polifenolic.....	115
II. 3. 8. Separarea flavonoidelor din extract de coajă de molid și complexarea lor cu metale polivalente.....	116
CAPITOLUL III: Studiul procesului de adsorbție a ionilor de cupru(II) din soluție apoasă utilizând lignine din plante anuale.....	119
III. 1. Importanța studiului procesului de adsorbție.....	119
III. 2. Echilibrul de adsorbție al cuprului pe lignină.....	121
III. 2. 1. Influența parametrilor experimentali în procesul de retenție a cuprului (II) prin adsorbție pe lignină.....	121
III. 2. 1. 1. pH-ul inițial al soluției.....	121
III. 2. 1. 2. Doza de adsorbant (lignină).....	124
III. 2. 1. 3. Concentrația inițială a ionilor de cupru (II).....	126
III. 2. 1. 4. Timpul de contact.....	129
III. 3. Studiul procesului de retenție utilizând izotermele de adsorbție.....	130
III. 3. 1. Modele liniare.....	130
III. 3. 2. Metodele neliniare.....	132
III. 4. Studii cinetice - modelele Lagergren, Ho și difuzie intra-particulă.....	137
III. 4. 1. Modelul cinetic de ordin pseudo-unu (Modelul Lagergren).....	138
III. 4. 2. Modelul cinetic de ordin pseudo-doi (modelul Ho).....	138
III. 4. 2. Modelul cinetic de adsorbție cu difuzia intra-particulă.....	141
III. 5. Concluzii.....	143
III. 6. Studiul comparativ al adsorbției cuprului utilizând diferite tipuri de lignine.....	144
III. 6. 1. pH-ul inițial al soluției în sistemele studiate.....	145
III. 6. 2. Doza de sorbent.....	147
III. 6. 3. Timpul de contact.....	149
III. 6. 4. Concentrația ionului de Cu(II).....	150
III. 7. Determinarea porozității ligninelor.....	153
III. 7. 1. Volumul cumulativ al porilor.....	153
III. 7. 2. Volumul relativ al porilor.....	155
III. 7. 3. Curbe de intruziune.....	156
III. 7. 4. Concluzii.....	159
III. 8. Analiza FT-IR și modelarea structurală a produselor rezultate prin adsorbție.....	160
III. 8. 1. Investigarea detaliilor structurale utilizând spectroscopia FTIR.....	160
III. 8. 2. Modelarea procesului de complexare a ionilor de cupru pe lignină hidroximetilată.....	167

III. 8. 3. Concluzii.....	169
III. 9. Investigații privind stabilitățile termice ale combinațiilor complexe ale ligninelor cu cupru.....	170
III. 9. 1. Termogravimetria (TG) și analiza termogravimetrică diferențială (TGA).....	178
III. 9. 2. Calcularea parametrilor cinetici pe baza datelor experimentale de termogravimetrie.....	180
III. 9. 2. 1. Metoda Kissinger.....	180
III. 9. 2. 2. Metoda Freeman-Caroll.....	182
III. 9. 3. Concluzii.....	183
III. 10. Investigații directe și indirecte privind mecanismele de interacțiune a cuprului cu lignina hidroximetilată (L1H4).....	183
III. 10. 1. Adsorbție și desorbție. Adsorbția fizică și chimică.....	183
III. 10. 2. Studiul echilibrului de adsorbție a cuprului pe lignină L1H4.....	185
III. 10. 3. Cinetica procesului de adsorbție a cuprului pe lignină L1H4.....	189
III. 10. 3. 1. Modelul cinetic Lagergren (modelul de ordin pseudo-unu).....	190
III. 10. 3. 2. Modelul cinetic Ho (modelul de ordin pseudo-doi).....	192
III. 10. 4. Desorbția ionilor de cupru utilizând apă distilată.....	194
III. 10. 5. Desorbția ionilor de cupru utilizând efectul ultrasonării în mediul apos.....	197
III. 10. 5. 1. Randamentul de desorbție prin ultrasonare.....	198
III. 10. 5. 2. Analiza FTIR a probelor ultrasonate.....	200
III. 10. 6. Concluzii.....	204
Capitolul IV: Studiul interacțiunii dintre lignine și combinațiile complexe ale acesteia cu diferite suporturi solide.....	207
IV. 1. Importanța cunoașterii interacțiunii ligninei cu diferite substraturi.....	207
IV. 2. Studiul interacțiunii ligninei cu suporturile de mică și hârtie de filtru prin microscopie de forță atomică.....	208
IV. 2. 1. Formarea sistemelor autoasamblate de lignină pe suport de mică – analiza AFM.....	209
IV. 2. 1. 1 Studiul autoasamblării pe substrat de mică a unor lignine nemodificate și modificate chimic izolate din plante nelemnoase.....	212
IV. 2. 2. Suporturi celulozice tratate cu lignină din paie și complecșii cu cupru ai acesteia. Analize SEM și AFM.....	219
IV. 2. 2. 1. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj.....	220
IV. 2. 2. 2. Analiza prin microscopie de forță atomică.....	222
IV. 3. 3. Concluzii.....	233
IV. 3. Realizarea de sisteme adezive.....	235
IV. 3. 1. Sisteme adezive pe bază de lignine, rășini furanice și alcool furfurilic.....	236
IV. 3. 2. Variația gradului de retenție.....	236
IV. 3. 3. Compatibilizarea componentelor.....	240
IV. 3. 4. Concluzii.....	242
IV. 4. Sistemele adezive pe bază de combinații complexe ale unor compuși naturali cu ioni metalici.....	242
IV. 4. 1. Variația gradului de retenție.....	243
IV. 4. 2. Utilizarea combinațiilor complexe ale ligninei formate <i>in situ</i> în vederea îmbunătățirii rezistenței suportului celulozic în condiții normale și accelerate.....	249
IV. 4. 1. Testarea activității biologice a adezivilor.....	253
IV. 5. Tratarea epruvetelor din furnir de mesteacăn folosind lignine nemodificate și hidroximetilate și complecșii acestora.....	255
CAPITOLUL V: Combinații complexe ale compușilor polifenolici din coajă de molid.....	264
V. 1. Valorificarea cojii de molid.....	264
V. 2. Separarea amestecului de compuși polifenolici din coajă de molid.....	265
V. 3. Caracteristicile extractului vegetal din coajă de molid (<i>Picea abies</i>).....	267
V. 4. Analiza structurală a combinațiilor complexe ale flavonoidelor cu metale polivalente.....	268
V. 4. 1. Spectre de absorbție FTIR pentru complecșii rezultați.....	269
V. 4. 2. Modelarea combinațiilor complexe ale flavonoidelor izolate din extractul polifenolic din coajă de molid.....	271
CAPITOLUL VI: Concluzii generale.....	276
Bibliografie.....	280
Lucrări publicate și comunicate.....	297

Introducere

Fiecare epocă a dezvoltării umane se caracterizează prin apariția și dezvoltarea unor anumite științe. Deși se consideră că domeniile de activitate ale fiecărei științe în parte sunt strict determinate, astăzi ne convingem de interdependența disciplinelor. Un bun exemplu îl constituie **biochimia combinațiilor complexe** ale unor compuși naturali cu structură aromatică.

Compușii cu structură aromatică (polifenoli și lignină) sunt substanțe naturale care joacă un rol fundamental în structura și funcționalitatea plantelor. De asemenea, aceste substanțe prezintă o importanță majoră pentru cele mai multe aspecte ale vieții umane, fiind utilizate în alimentație, sănătate, prezentând un potențial remarcabil în producția unei varietăți largi de materiale, în special a produselor ce se bazează pe bioresurse.

Compușii polifenolici reprezintă un grup de substanțe naturale cu o structură aparte. Distribuția grupărilor funcționale la nivelul nucleului, geometria spațială a moleculelor conferă acestor substanțe proprietăți chimice și biochimice deosebite. Structura polifenolilor, prezența grupărilor fenolice (*o*-dihidroxil) și a inelelor aromatice, permite acestora să complexeze ionii metalici. Până în prezent au fost obținute combinații complexe ale compușilor cu structură polifenolică cu diferite metale tranziționale, alcalino-pământoase, rare (Fe, Al, Cu, Zn, Pb, Mg, Ba, Au, Pd) și caracterizate prin metode de analiză specifice (potențiometrice, spectrofotometrice). Metodele noi și aparatura modernă însă, permit progresul cercetărilor în domeniul produselor naturale.

Prin formarea complexelor de tip polifenol-metal se modifică proprietățile specifice ale ambilor parteneri. Principala aplicabilitate a complexării este reprezentată de biodisponibilitatea componentelor sistemului în organismul viu, precum și activitatea antioxidantă accentuată a acestora. Procesul de complexare oferă posibilitatea utilizării compușilor polifenolici ca mediatori redox atât *in vivo*, cât și *in vitro*, dar și în calitate de agenți cu acțiune specifică *in situ*.

Acțiunea polifenolilor în sistemele biologice constituie un domeniu aparte în cercetarea interdisciplinară cu implicarea biochimistilor și inginerilor, dar și a farmaciștilor. De-a lungul timpului au fost propuse mai multe mecanisme de acțiune a compușilor polifenolici, aceste mecanisme presupun existența metalelor (în special metale tranziționale) și au la bază capacitatea polifenolilor de a complexa ionii metalici. Ideea complexării polifenolilor a apărut din necesitatea studiului acestor molecule complexe, însă studiul a trezit un adevărat interes abia atunci când au fost descoperite unele aplicații practice ale polifenolilor și ale complexelor acestora. Obiectivele prezentei teze de doctorat vizează aspecte privind posibilitățile de complexare a produselor polifenolice de origine naturală (lignine din plante anuale și polifenoli din coajă de molid), caracterizarea complexelor și recomandarea unor direcții de valorificare a combinațiilor complexe rezultate.

Teza de doctorat intitulată „**Contribuții la studiul unor combinații complexe ale produselor naturale cu structură aromatică**” are o întindere de 300 pagini și este alcătuită pe două părți (Partea I: *Studiul de literatură*. Partea a II-a: *Contribuții originale*), ce includ 5 capitole, la care se adaugă concluziile generale, lista de lucrări publicate și activitatea științifică. Lucrarea conține 39 tabele, 164 figuri și 335 citări bibliografice.

Prima parte este dedicată unui studiu bibliografic referitor la **clasificarea compușilor polifenolici din plante, obținerea și investigarea combinațiilor complexe ale produselor naturale cu structură aromatică**. Capitolul I prezintă un studiu al datelor existente în literatura de specialitate, include prezentarea principalelor clase de compuși polifenolici naturali (flavonoide și lignine), capacitatea lor de complexare, mecanismele de complexare a ionilor metalici și factorii care influențează procesul și unele aspecte privind caracterizarea analitică. Obținerea unor astfel de complecși deschide noi posibilități de valorificare ale ligninei, polifenolilor și combinațiilor complexe ale acestora și din aceste considerente sunt prezentate: realizarea de biocizi pentru protecția lemnului împotriva atacului funga, utilizarea unor

compuși polifenolici pentru decontaminarea apelor uzate, pentru bioremedierea solului și în protecția culturilor agricole.

În cea de **a doua parte**, sunt prezentate rezultatele originale (capitolele II-V). Studiile și cercetările experimentale au fost axate pe următoarele **direcții principale**:

I Studiul privind mecanismele de formare a combinațiilor complexe ale unor lignine din plante anuale prin metoda adsorbției ionilor de cupru(II) din soluție apoasă și caracterizarea combinațiilor complexe rezultate;

II Investigarea posibilităților de formare *in situ* a combinațiilor complexe ale ligninelor din plante anuale și studiul interacțiunii dintre lignine și combinațiile complexe ale acestora cu diferite suporturi solide în vederea caracterizării și valorificării pe baza proprietăților acestora;

III Extracția, separarea și complexarea compușilor polifenolici din coajă de molid și caracterizarea acestora.

Partea experimentală prezintă diferite aspecte ale proceselor de formare și utilizarea combinațiilor complexe ale ligninelor nemodificate sau modificate prin hidroximetilare și ale flavonoidelor din coajă de molid. Din multitudinea de rezultate experimentale proprii, rezultatele care prezintă un potențial înalt de valorificare și contribuții originale deosebite au la bază cercetările privind:

1. Adsorbția pe ligninele din paie de grâu și din iarba de Sarkanda (lignine reziduale care au fost separate prin procesul de dezincrustare alcalină a plantelor anuale) și adsorbția pe lignine în forma hidroximetilată;

2. Desorbția specifică care indică stabilitatea complexilor formați și posibilitatea realizării unor complecși cu stabilitate înaltă la acțiunea apei, complecși care ar putea conferi proprietăți specifice ligninei (antioxidant, polimer natural ce conferă rezistență fizică și rezistență la acțiunea microorganismelor, efect hidrofobizant) și cuprului (proprietăți biocide);

3. Studiarea posibilităților de efectuare a unor tratamente pe bază de combinații complexe sintetizate *in situ* și aplicate unor substraturi celulozice și lignocelulozice (tratamente de suprafață, sisteme adezive);

4. Investigarea nanostructurărilor combinațiilor complexe (Lignina+cupru) pe diferite substraturi: structuri autoasamblate pe substrat ce nu prezintă imperfecțiuni și reactivitate chimică față de lignină și cupru - substrat de mică și structuri formate prin depunere în strat subțire - pe substrat celulozic (hârtie de filtru).

Rezultatele experimentale prezentate în teza de doctorat au avut la bază **accesul și colaborarea cu diverse centre de cercetări naționale și internaționale**:

- Departamentul Polimeri Naturali și Sintetici din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași;

- Departamentul Ingineria și Managementul Mediului din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași;

- Departamentul Fizica Solidului din cadrul Institutului de Chimie Fizică și al Institutului de Chimie Macromoleculară al Academiei de Științe din Republica Cehă;

- Departamentul de Etiopatologie al Operei de Artă din cadrul Facultății de Chimie, Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași; Institutul de Fizică al Academiei de Științe din Praga;

- Laboratorul de Testări Fizice din Institutul Fraunhofer din Potsdam, Germania.

Rezultatele obținute au fost valorificate în lucrări științifice publicate în reviste cu factor de impact (7 articole), reviste BDI și în volumele unor conferințe (13 articole) și comunicări prezentate la manifestări științifice naționale (8 comunicări) și internaționale, (10 comunicări). De asemenea, o parte din rezultate au fost obținute în programul european Ecobinders (FP 6), în cadrul căruia au fost oferite ligninele din plante anuale.

În continuare, în rezumatul tezei de doctorat sunt prezentate cele mai importante aspecte privind studiul experimental, activitatea științifică și bibliografia selectivă.

OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT.

Teza de doctorat intitulată “**Contribuții la studiul unor combinații complexe ale produselor naturale cu structură aromatică**” se încadrează într-un domeniu de mare actualitate dezvoltat pe plan mondial cu precădere în ultimele 2 decenii, tematica situându-se la interfața dintre chimie, biochimie, fizică și biologie, agronomie și medicină.

Obiectivul principal urmărit îl reprezintă obținerea și caracterizarea combinațiilor complexe ale produselor naturale cu structură aromatică, precum și investigarea posibilităților de utilizare a acestora. Obiectivele derivate specifice direcțiilor de cercetare experimentală se referă la:

- evaluarea eficienței ligninelor ca bio-sorbent pentru ionii de cupru din apele reziduale și evaluarea comparativă a capacităților de adsorbție ale ligninelor investigate;
- studiul influenței diferiților parametri de lucru asupra eficienței adsorbției;
- modelarea cinetică și termodinamică a adsorbției în scopul înțelegerii procesului care să permită adaptarea și optimizarea parametrilor pentru cazul apelor uzate din diferite procese industriale;
- analiza specificității procesului de nanostructurare a ligninelor și a combinațiilor complexe ale acestora pe diverse substraturi (mică și substrat celulozic) în vederea explicării unor posibilități noi de utilizare a combinațiilor complexe ale compușilor polifenolici;
- studiul eficienței utilizării ligninelor și a combinațiilor complexe ale acestora în vederea tratării substraturilor celulozice și lignocelulozice.

MATERIALE ȘI METODE. STUDIUL EXPERIMENTAL

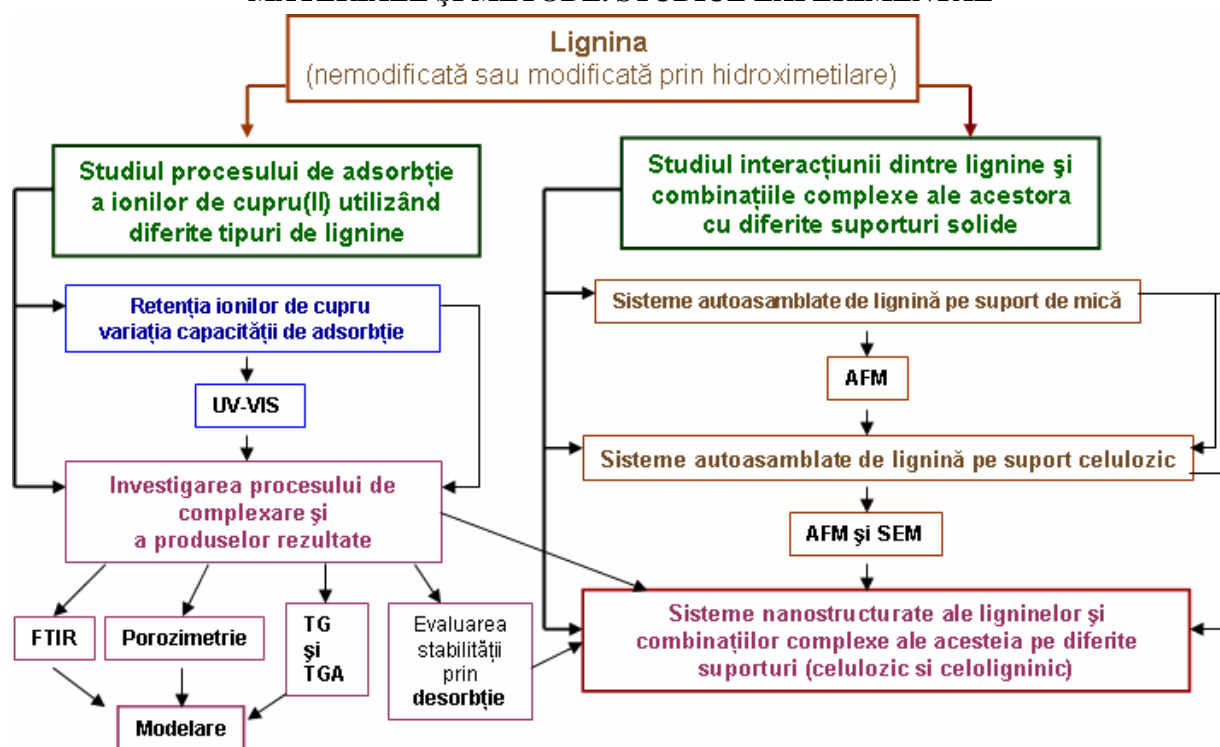


Figura 1. Schema planului experimental.

Partea experimentală prezentată în teza de doctorat a fost realizată utilizând următorii compuși cu structură aromatică: două tipuri de lignine nemodificate -din paie de grâu (L1) și din iarbă (L2), formele hidroximetilate ale acestora (L1H4, L2H5) și compușii polifenolici extrași din coajă de molid.

Studiul experimental utilizând polimerii ligninici a fost realizat conform schemei generale prezentate în Figura 1. Ligninele hidroximetilate au fost obținute conform schemei din Figura 2,

funcționalizarea lor permite formarea combinațiilor complexe cu ionii de cupru. Studiile de adsorbție au fost realizate conform schemei din Figura 3.

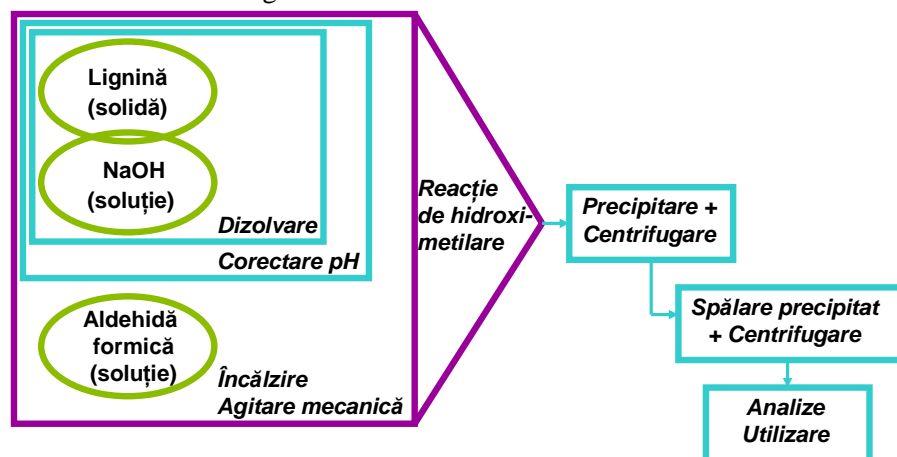


Figura 2. Reprezentarea etapelor experimentale de hidroximetilare a ligninei.

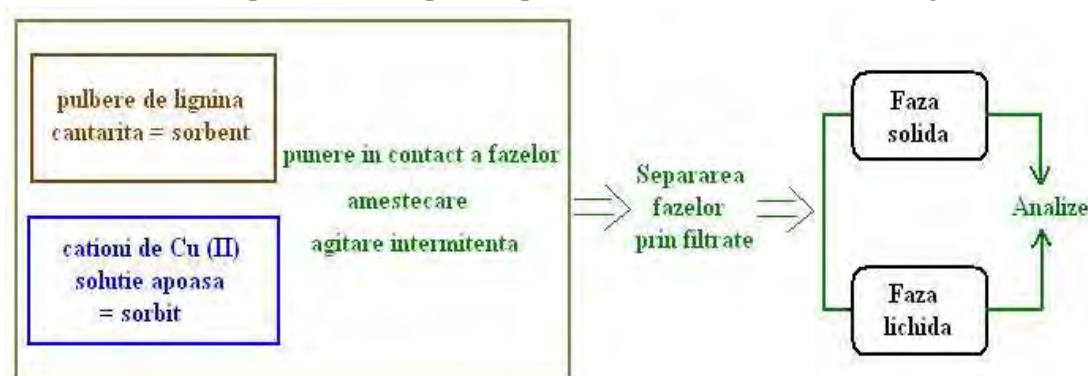


Figura 3. Reprezentarea etapelor studiului de adsorbție a ionilor de cupru (II) pe lignină.

Adsorbția este procesul prin care unul sau mai mulți componenți (de ex. ioni metalici) aflați în soluție – denumiți generic adsorbați sau soluți, tind să se acumuleze pe suprafața unui alt material (solid sau lichid nemiscibil cu apa) – adsorbant sau sorbent, cu care vin în contact. În funcție de natura interacțiilor care au loc între adsorbat și adsorbent, procesul de adsorbție poate decurge fie prin interacții fizice (adsorbție fizică sau van der Waals), sau prin interacții chimice – adsorbție chimică (chemosorbție). În Figura 4 sunt prezentate câteva caracteristici generale ale celor două tipuri de procese de adsorbție.

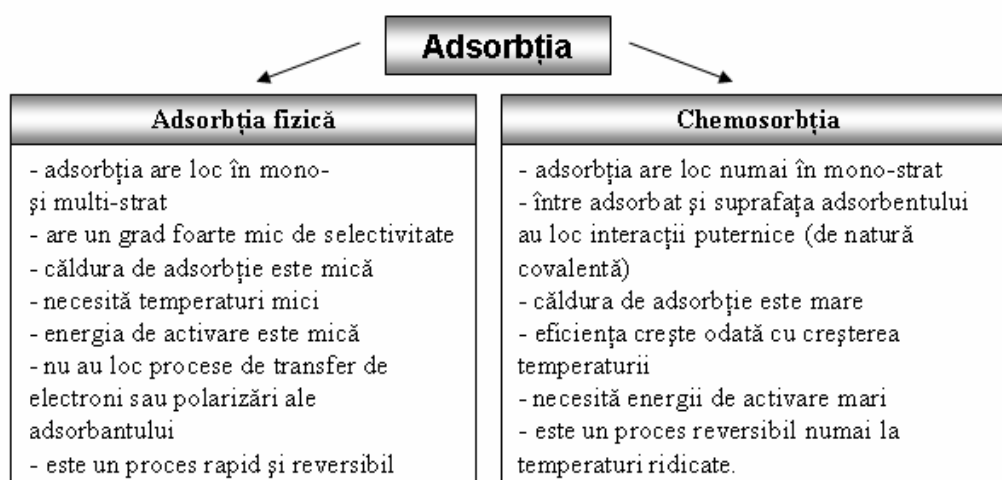


Figura 4. Caracteristici generale ale proceselor de adsorbție

În condiții experimentale favorabile, ambele tipuri de procese de adsorbție pot avea loc, simultan sau succesiv. Fiind un compus de natură aromatică, cu o structură polimerică tridimensională complexă lignina se caracterizează printr-o masă moleculară aparent infinită și o suprafață specifică mare (180 m²/g) (Demirbas, 2004). Aceste caracteristici fac posibilă funcționarea ligninei în calitate de sorbent al ionilor metalici, utilitatea acestuia fiind dezavantajată doar de necesitatea efectuării unor studii detaliate privind adsorbția (și desorbția) ionului metalic. Schematic, procesul de adsorbție a ionilor de cupru utilizând polimerul ligninic poate fi reprezentat conform Figurii 5.

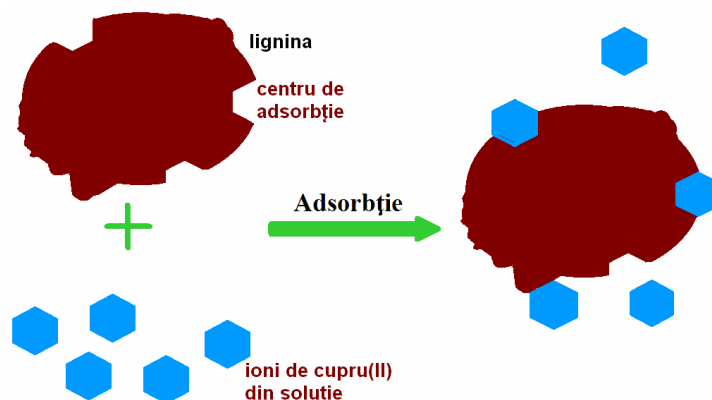


Figura 5. Reprezentarea schematică a procesului de adsorbție a ionilor de Cu(II) pe macromoleculă de lignină.

Literatura de specialitate menționează următoarele metode pentru analiza detaliilor privind procesul de adsorbție:

- echilibrul de adsorbție descris de ecuațiile izotermelor, acestea fiind foarte importante pentru determinarea capacității de retenție și determinare a datelor fizico-chimice fundamentale pentru procesul investigat;
- realizarea calculelor cinetice, modelele folosite fiind orientate către explicarea mecanismului de adsorbție și caracterizarea proprietăților de suprafață;
- efectuarea experimentelor de desorbție, calculul corespunzător acestora explicând natura interacțiilor dintre adsorbat și adsorbent.

Din aceste considerente, evaluarea procesului de adsorbție a ionului de cupru pe lignina L1 a vizat analiza influenței următorilor factori: pH-ul inițial al soluției de cupru, concentrația ligninei L1, concentrația inițială a ionului metalic și durata de contact (Figurile 6-9), analiza rezultatelor fiind corelată cu datele corespunzătoare obținute în cazul L2, L1H4, L2H5.

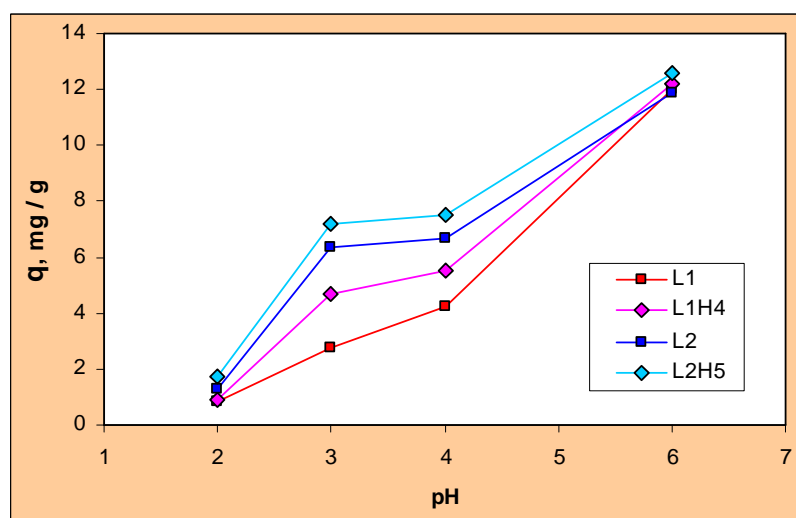


Figura 6. Variația capacității de adsorbție a ionilor de cupru în funcție de tipul de lignină în intervalul de pH = 2 ÷ 6.

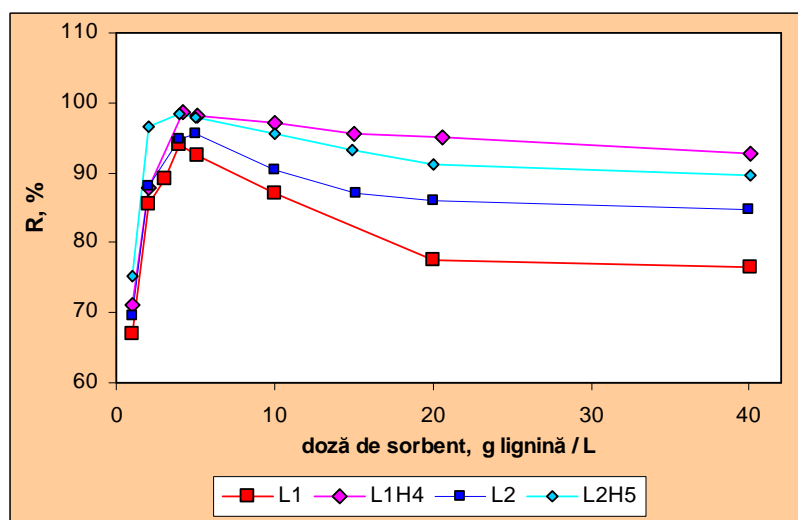


Figura 7. Influența dozei de sorbent asupra retenției procentuale a cuprului în funcție de tipul de lignină (pH = 6,0; t = 24 ore, t = 20 ± 1 °C).

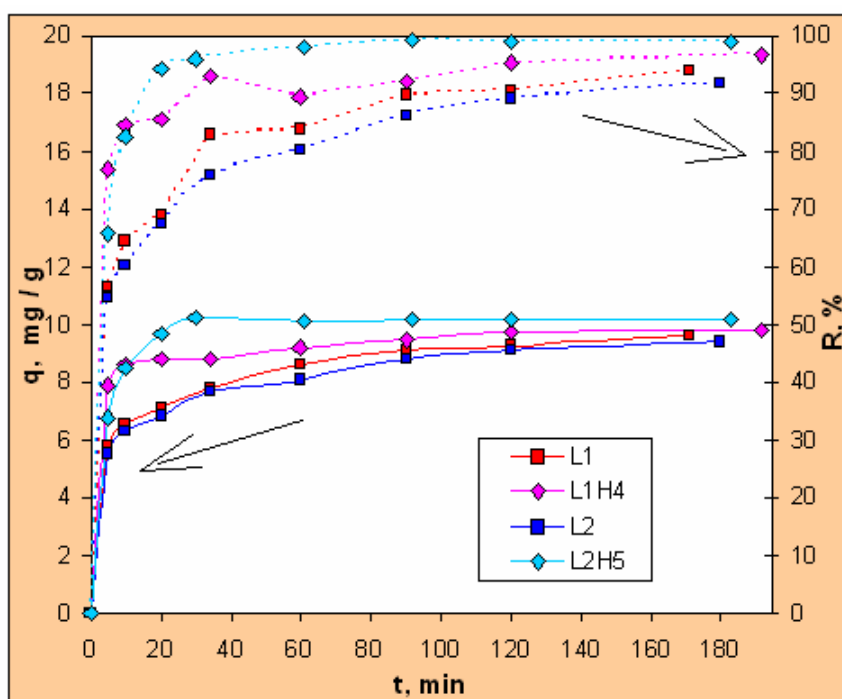


Figura 8. Influența timpului de contact în procesul de adsorbție a cuprului pe diferite tipuri de lignine: L1, L1H4, L2, L2H5.

Studiile cinetice de adsorbție la echilibru sunt importante pentru identificarea tipului mecanismului de adsorbție și pentru a determina eficiența retenției. Din acest motiv, două modele cinetice adecvate (modelul Lagergren de ordin pseudo-unu și modelul Ho de ordin pseudo-doi) au fost testate conform datelor experimentale de adsorbție, în scopul analizei detaliate a mecanismului de adsorbție și a etapelor sale care includ transportul de masă și reacțiile chimice (Todorceiuc T. și colab., 2010).

Studiile cinetice au fost conduse utilizând condițiile de funcționare și parametrii care s-au dovedit a fi optimi în experimentul anterior (pH = 6,0, doză lignină 5,0 g/L, concentrația inițială de cupru(II) 51.5097 mg/L). Cinetica adsorbției cuprului pe lignina L1 evidențiază desfășurarea procesului în două etape successive: o etapă de adsorbție inițială rapidă urmată de o etapă graduală mult mai lentă (Figura III. 8). Acest etape de adsorbție au fost semnalate și în cazul adsorbției cuprului pe alte materiale adsorbante.

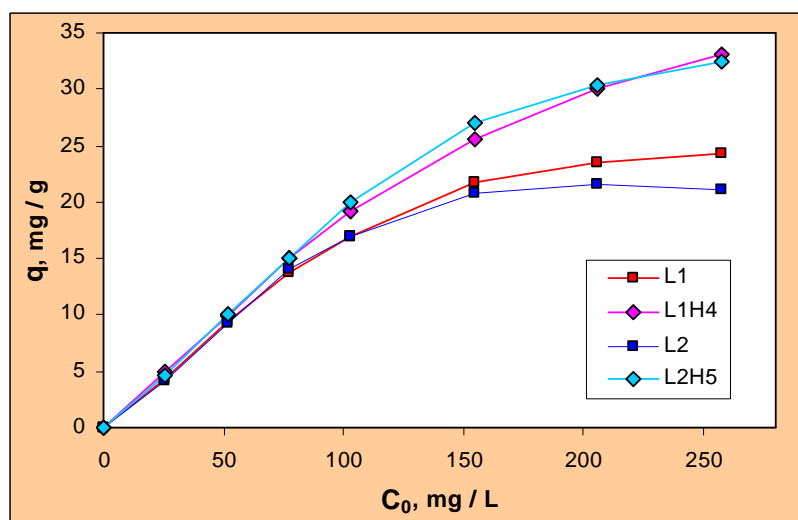


Figura 9. Variația comparativă a capacității de adsorbție în funcție de concentrația inițială a ionului metallic.

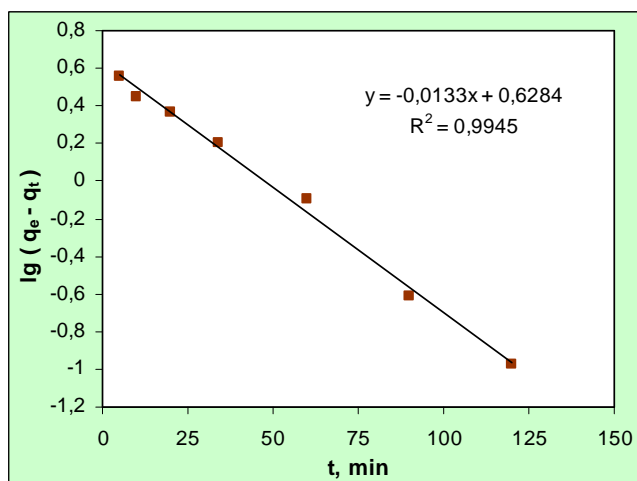


Figura 10. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-unu (modelul Lagergren) pentru adsorbția ionilor de Cu(II) pe lignină L1.

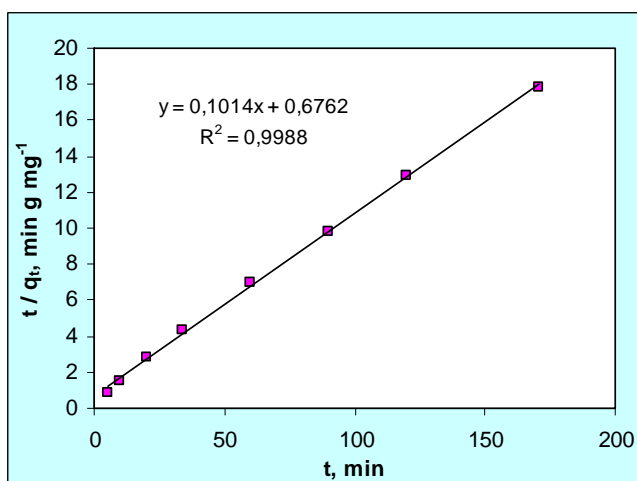


Figura 11. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-doi (**modelul Ho**) pentru adsorbția ionilor de Cu(II) pe lignină L1.

Tabelul 1. Valorile parametrilor cinetici obținuți din graficele dependențelor lineare prezentate în Figurile 10 și 11.

q_e^{exp} [mg·g ⁻¹]	Modelul Lagregen			Modelul Ho		
	R ²	q_e [mg·g ⁻¹]	k_1 [min ⁻¹]	R ²	q_e [mg·g ⁻¹]	k_2 [g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹]
9,5910	0,9945	4,2501	-0,0306	0,9988	9,8619	0,1499

În cadrul studiilor de adsorbție au fost stabilite condițiile optime pentru reținerea ionilor de cupru(II) pe fiecare tip de lignină. Retenția ionilor de Cu(II) pe lignină crește odată cu creșterea pH-ului, ceea ce indică probabilitatea retenției ionilor de cupru(II) în principal prin mecanism de schimb ionic. Retenția maximă (peste 90% din cantitatea inițială de Cu(II)) apare la doze relativ scăzute de lignină (5 g/L), concentrația inițială optimă a cuprului (II) fiind de aproximativ 50 mg/L. Procesul de sorbție atinge echilibrul suficient de rapid la 100 de minute.

Accesibilitatea materiei prime (paie de grâu și iarbă Sarkanda), prețul de cost scăzut și capacitatea de retenție bună a ligninei rezultate din procesul de prelucrare a acestora pentru fabricarea celulozei, recomandă acest compus ca un sorbent eficient pentru reținerea ionilor de cupru.

Rezultate obținute în urma analizei modelelor izotermelor (Freundlich, Langmuir și Sips) permit afirmația că are loc o adsorbție de tip monostrat a ionilor de cupru(II) pe lignină, cu observația că situsurile de adsorbție la suprafața substratului sunt eterogene: în timpul adsorbției cuprului(II) pe suprafață diferite situsuri de sorbție au afinități diferite pentru cupru(II), ioni și energii de adsorbție diferite (modelul izotermei Sips care admite posibilitatea existenței situsurilor de legare eterogene, pare să ofere cel mai adecvat model pentru sistem).

Din punct de vedere cinetic, datele experimentale obținute în cazul adsorbției cuprului(II) pe lignină sunt foarte bine descrise de modelul Ho de ordin pseudo-doi, fapt ce confirmă natura chimică a procesului care limitează viteza. În acest caz, adsorbția poate fi numită chemosorbție și implică forțe de valență prin schimbul de electroni între sorbant și sorbat, complexarea, coordinarea și / sau chelatizarea și depinde de disponibilitatea grupărilor funcționale din lignină. De asemenea, prin calculul valorii constantei de viteză se constată că adsorbția cupru(II) pe lignină este un proces relativ rapid.

Porozimetrie

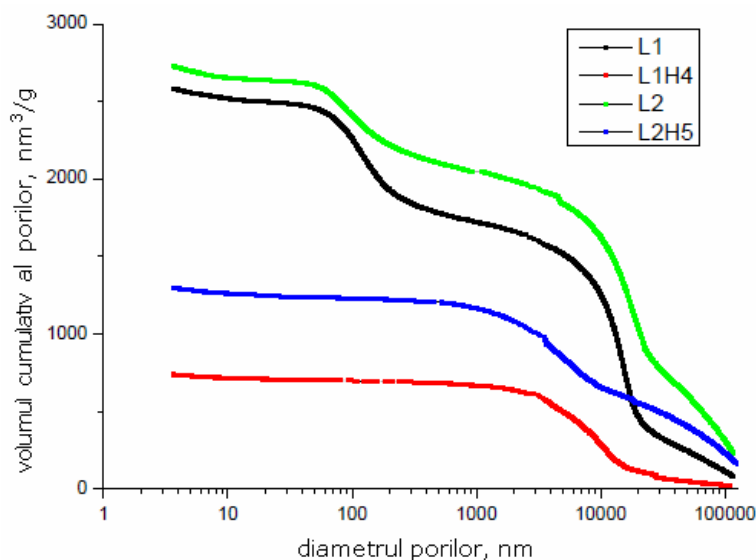


Figura 12. Variația dimensiunii porilor pentru diferite tipuri de lignină.

Porozitatea materialului adsorbant este un factor important ce poate determina modalitatea și calitatea adsorbției ionilor metalici. De aceea, măsurarea porozității și a parametrilor derivați trebuie luată în considerare atunci când este necesară efectuarea unei analize comparative a sorbenților studiați: L1, L2, L1H4, L2H5 (Figura 12).

Determinarea porozității probelor prin intruziune cu mercur este o metodă foarte rapidă de achiziționare a datelor care permite comparația valorilor caracteristice ale porozității: volumul cumulativ, volumul relativ și volumul total al porilor, suprafața totală a porilor și dimensiunea porilor, diametrul mediu și diametrul median al porilor.

Interpretarea curbelor de intruziune permite formularea unor ipoteze privind structura porilor în cazul probelor investigate: ligninele nemodificate (L1 și L2) au o structură care include pori cilindrici și pori conici, iar porii caracteristici celor modificate prin hidroximetilare (L1H4 și L2H5) au o formă cilindrică.

Valorile suprafeței totale și ale volumului total al porilor scad în cazul ligninelor hidroximetilate, probabil datorită reacțiilor de hidroximetilare și reacțiilor de condensare. Suprafața totală și volumul total al porilor înregistrează cele mai mari valori în cazul ligninei L2, ordinea descrescătoare a variației fiind: $L2 > L1 > L2H5 > L1H4$. Ordinea înregistrată în cazul porozității nu corespunde cu cea constatăată în cazul **capacității de adsorbție** ($L2H5 > L1H4 > L1 > L2$) și prin urmare datele de porozimetrie confirmă faptul că **adsorbția fizică a ionilor metalici nu este un proces determinant, iar retenția ionului de cupru are loc dominant prin legături chimice.**

Analiza FT-IR a complexului Cu(II) – L1H4 și a produselor rezultate prin adsorbție

Studiul echilibrului de adsorbție și cineticii procesului oferă informații prețioase care permit explicarea parțială a mecanismelor de interacțiune, în timp ce utilizarea spectroscopiei FTIR, oferă o clarificare a detaliilor structurale.

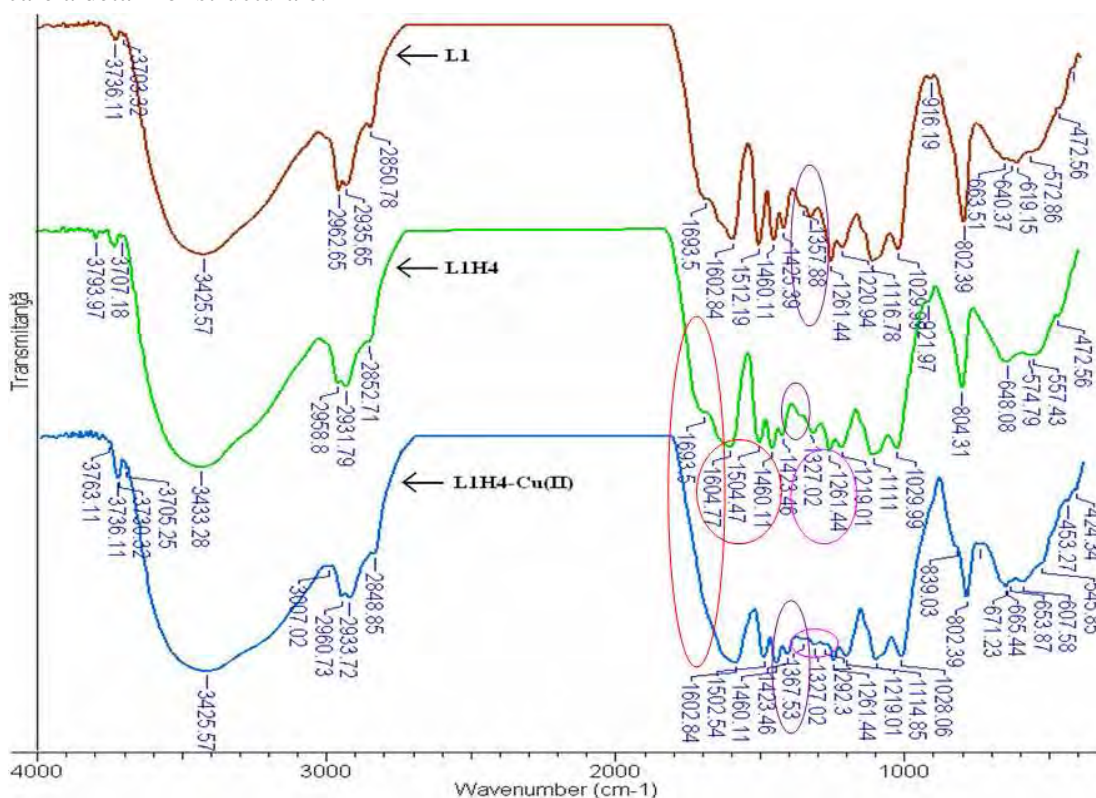


Figura 13. Spectrele FTIR pentru lignina din paie de grâu nemodificată (L1), lignina din paie de grâu modificată prin hidroximetilare (L1H4) și lignina din paie de grâu hidroximetilată complexată cu ioni de cupru (L1H4–Cu(II))

Principalele benzi spectrale (Figura 13) care înregistrează modificări prin hidroximetilare și complexare sunt:

- 1693 cm^{-1} grupări carbonil și carboxil (diminuare intensitate, dispariția picului prin complexare cu ioni de Cu(II));

- 1600 cm⁻¹, 1512 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹ vibrații aromatice semicirculare (diminuarea intensității, deplasare bandă către valori mai mici);
- 1357 cm⁻¹ → 1600 cm⁻¹(sh) → 1367 cm⁻¹ grupări hidroxi fenolice și legăturilor C–H alifatică (deplasare benzi către valori mai mari, diminuare semnificativă a intensității);
- 1327 cm⁻¹ și 1261 cm⁻¹ unități siringil și guaiacil (diminuare a intensității).

Diminuarea intensității benzilor spectrale sau dispariția totală a acestora este un indicator clar al implicării parțiale sau totale a grupărilor caracteristice acestor benzi în procesul de complexare a ionului de cupru. De asemenea, modificările vibraționale prezente indică o rearanjare sterică necesară pentru complexarea metalului. Rezultatele obținute prin spectroscopie FTIR completează studiile de adsorbție (echilibre de adsorbție și cinetică), confirmând faptul că retenția ionilor de cupru are la bază procesul de **chemosorbție**.

Modelarea procesului de complexare a ionilor de cupru cu lignina hidroximetilată

Structura aromatică complexă a polimerului ligninic, prezența grupărilor hidroxil fenolice și metoxi din structura unităților guaiacilice și siringilice, a grupărilor cetone legate de structura aromatică constituie factori importanți în procesul de retenție a ionilor metalici. Implicarea grupărilor ce conțin oxigen în formarea combinațiilor complexe ale ligninei cu ioni metalici este evidențiată (Guo X. și colab., 2008) sub formă de reacții chimice, polimerul ligninic fiind reprezentat de grupări hidroxil „grefate” pe substrat (rest de lignină).

Studiile de adsorbție, porozimetrie și FT-IR au permis modelarea procesului de complexare a ionilor de cupru cu lignina hidroximetilată, constatând următoarele:

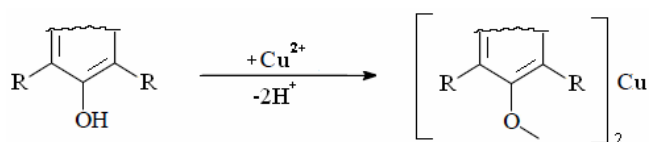
- Participarea grupărilor hidroxil fenolice și metoxi în procesul de complexare este posibilă din punct de vedere chimic, însă, conform modificărilor spectrale, nu toate grupările OH și OCH₃ participă la „legarea” ionului de cupru;
- Grupările carbonil și carboxil participă activ în procesul de complexare, evidențiat prin modificări semnificative ale spectrelor FTIR. Totuși, pentru „stabilizarea” retenției la nivelul acestor centri de complexare este necesară participarea unei grupări hidroxil, ceea ce are ca rezultat o fixare stabilă de tip chelat;
- Modificarea chimică a ligninei prin reacții de hidroximetilare oferă un nou centru de complexare – grupările hidroximetil. Această grupare, împreună cu cea hidroxil fenolică adiacentă oferă posibilitatea formării unor combinații complexe stabile.

Pentru modelarea procesului de formare a combinațiilor complexe ale cuprului cu lignina L1H4 au fost luate în considerare următoarele elemente:

- geometria spațială a ionului de cupru (II): ionului de cupru îi este caracteristică o sferă de coordonare formată din 6 molecule de apă, iar geometria acestuia se poate schimba de la forma tetraedrică la cea de octagon;
- la complexarea ionilor de cupru pot participa două grupări chimice identice sau diferite, capabile să „lege” ionul metalic prin legături simple sau de tip chelat;
- grupările participante la complexare pot aparține fie aceleiași unități structurale C6 – C3, fie unităților structurale adiacente;
- participarea anumitor grupări chimice ale ligninei în procesul de complexare este confirmată de datele obținute prin intermediul spectroscopiei FTIR.

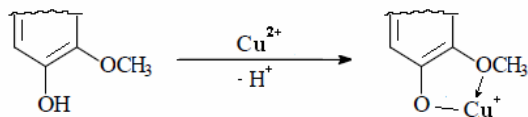
Pentru reprezentarea procesului de complexare a ionilor de cupru pe lignină L1H4 au fost utilizate următoarele grupări chimice: hidroxil fenolice, metoxi, carbonil.

Din punct de vedere chimic, grupările hidroxil fenolice adiacente pot forma combinații complexe, însă nu toate grupările hidroxil fenolice adiacente participă la complexare, procesul fiind posibil doar în cazul unei aranjări spațiale favorabile.

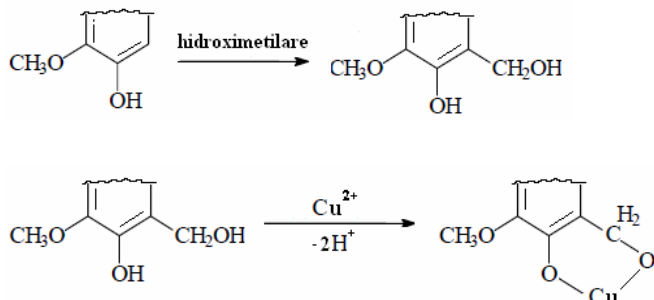


R = H sau OCH₃.

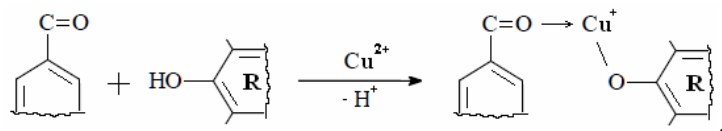
Complexarea ionilor de cupru la nivelul unităților guaiacil- și siringil- poate fi reprezentată astfel:



Lignina modificată prin hidroximetilare oferă o altă posibilitate de complexare prin intermediul grupării hidroximetil:



Complexarea ionilor de cupru cu participarea grupărilor carbonil este foarte des întâlnită, această complexare are loc și cu participarea grupării hidroxil fenolice conform modelului următor:



R = rest siringil- sau guaiacil-

Trebuie menționat faptul că pentru investigarea stabilității combinațiilor complexe rezultate în urma adsorbției au fost necesare studii de stabilitate termică, studii de desorbție și corelarea rezultatelor acestora cu analiza FTIR.

Stabilitățile termice ale combinațiilor complexe ale ligninelor cu cupru

Stabilitatea termică a ligninelor și derivaților lor constituie un aspect foarte important care permite explicarea unor aspecte privind structura și compoziția, precum și corelarea acestor date cu profunzimea gradului de modificare chimică a probei inițiale (utilizate ca Martor).

Datele referitoare la degradarea termică prezintă un proces de descompunere (realizat în studiul experimental utilizând 4 viteze de descompunere: 5, 10, 15, 20 °C), care se desfășoară pe etape evidențiate mai bine în curbele DTG (Figurile 14 și 15), aceste etape fiind însoțite de efecte endo- și exoterme.

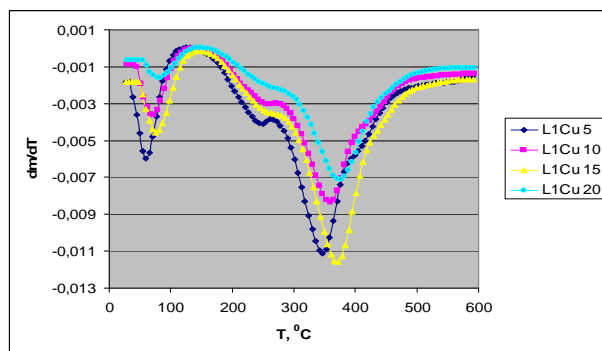
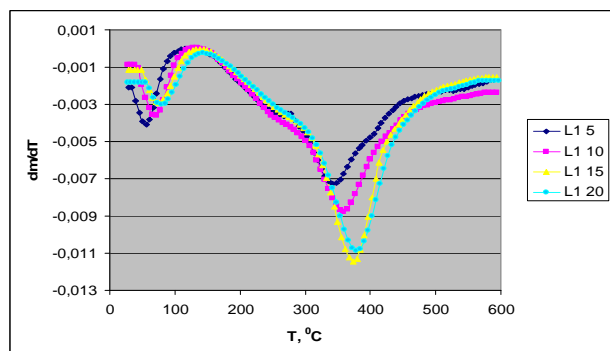


Figura 14. Curbele termogravimetrice pentru lignina din paie de grâu (stânga) și lignina din paie de grâu complexată cu ioni de cupru (dreapta)

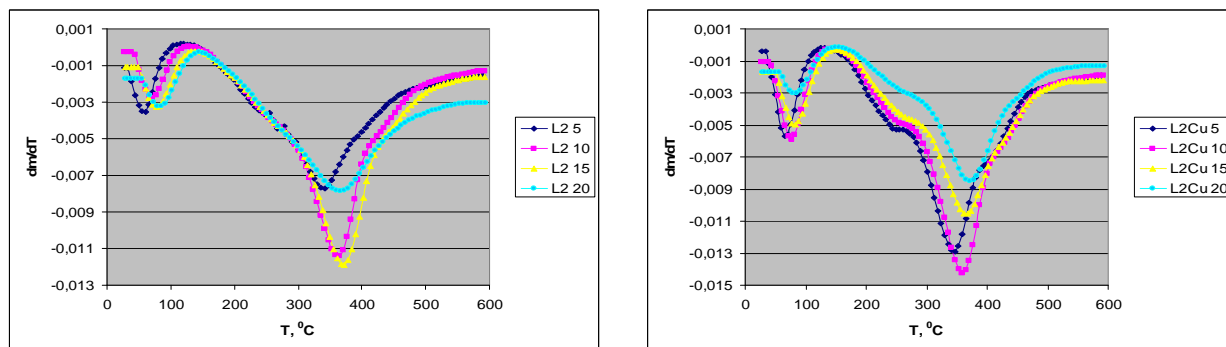


Figura 15. Curbele termogravimetrice pentru lignina din iarbă (stânga) și lignina din iarbă complexată cu ioni de cupru (dreapta)

Prima etapă – regiunea $20 \div 180$ °C – este mai puțin importantă deoarece nu prezintă modificări de structură a scheletului de bază. În această etapă se îndepărtează apa din probă: 4,9 % pentru L1 și 4,3 % pentru L2. În cazul ligninelor complexate cu ioni de cupru(II) cantitatea de apă eliminată în prima etapă este mai mare, valorile calculate prin raportare la masa inițială a probei sunt 5,7 % pentru L1Cu și 6,2 % pentru L2Cu.

Etapa a doua – regiunea $180 \div 500$ °C – este caracteristică degradării pirolitice a ligninelor; la începutul intervalului au loc degradările grupărilor laterale ale catenei principale, apoi au loc fragmentări ale legăturilor dintre unitățile structurale, eliberarea monomerilor având loc sub formă de compuși fenolici volatili (Tejado A. și colab., 2007, Silva M.F. și colab., 2011). În această regiune sunt semnalate cele mai multe modificări ale curbelor TG și DTG, prezența ionului metalic probabil favorizează fragmentarea prin efectele sterice create în interiorul lanțului macromolecular. De asemenea, trebuie menționat faptul că prezența ionului Cu^{2+} nu favorizează formarea de cărbune (variația valorilor $\Delta W\%$ a etapei a doua de degradare) așa cum se întâmplă în cazul ionilor de Ca^{2+} și Na^+ (Brebun M. și colab., 2010).

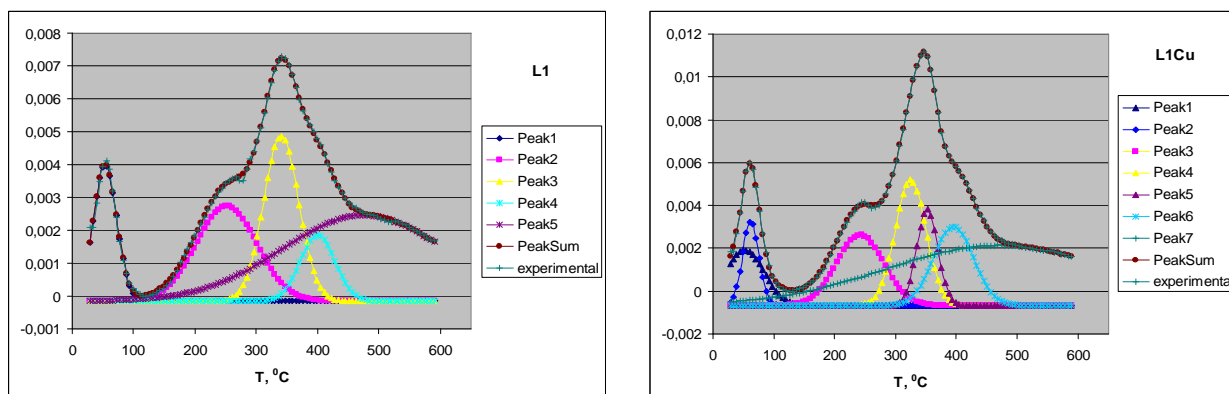


Figura 16. Deconvoluția graficului (-DTG) pentru L1 și L1Cu

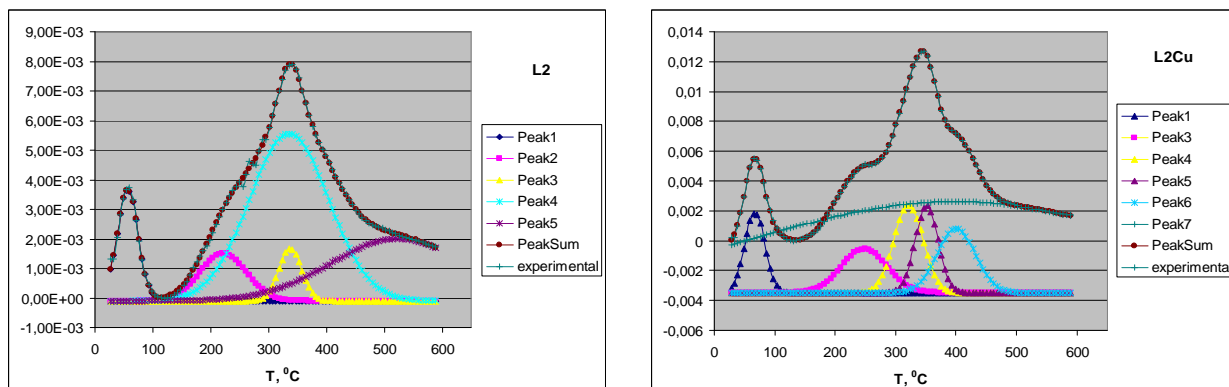


Figura 17. Deconvoluția graficului (-DTG) pentru L2 și L2Cu

Analiza comparativă a graficelor DTG înainte și după adsorbția ionilor de cupru relevă modificări semnificative apărute în intervalele de variație a temperaturii din vecinătatea picurilor caracteristice (T_{max}), respectiv în intervalele **200 ÷ 280 °C și 390 ÷ 500 °C**.

Din Figurile 14 și 15 se poate observa că în cazul ligninelor L1 și L2 curba de variație DTG prezintă puncte de inflexiune („umeri” mai mult sau mai puțin distincte ai picurilor) în intervalele alăturate picului principal (347 °C). Pentru identificarea exactă a picurilor individuale care alcătuiesc curbele DTG ale probelor analizate graficele de variație a vitezei de descompunere (curbele DTG) au fost supuse unei analize prin deconvoluție (Figurile 16 și 17). Datele obținute au fost sistematizate în Tabelul 2. De asemenea, pentru efectuarea comparațiilor necesare, în tabel au fost introduse și valorile pentru T_{max} din curbele de variație. Atât valorile T_{max} , cât și valorile temperaturii din picurile de deconvoluție utilizate pentru comparație sunt corespunzătoare unei viteze de încălzire de 5 °C/min).

Tabelul 2. Valorile pentru temperaturile de degradare corespunzătoare fiecărei etape de descompunere termică (viteza de încălzire a probelor = 5 °C/min).

proba	Curbe DTG	Etapa de degradare analizată prin deconvoluția curbei DTG					
	DTG _{max}	I		II			
L1	342,56	55	250		341**	399	480
L1Cu	347,59	49 și 60	243	324	352**	393	468
L2	338,56	55	221	335	341**		515
L2Cu	345,78	65	249	323	352**	404	433

** T_{max}^{deconv} = temperatura corespunzătoare vitezei maxime de degradare din curbele de deconvoluție

Tabelul 2 permite identificarea intervalului de temperatură unde degradarea termică înregistrează viteză maximă (notată cu T_{max}^{deconv}). Se observă faptul că această valoare crește (de la $T = 341$ °C la $T = 352$ °C) în cazul probelor complexate (L1Cu și L2Cu) în comparație cu cele necomplexate (respectiv L1 și L2), indicând o termostabilitate mai mare în cazul probelor complexate. Din Tabelul 2 se observă faptul că picurile secundare aflate de o parte și de alta a celui principal se modifică:

- Dedublarea picului din prima etapă – conform deconvoluției picul corespunzător $T_{DTG} = 40$ °C este alcătuit din picurile de la $T_{deconv} = 49$ și 60 °C – ar putea indica rearanjările moleculelor de apă din interiorul complexului.
- Modificările ce apar în intervalele 200 ÷ 280 °C și 390 ÷ 500 °C semnifică desfășurarea procesului de degradare în etape diferite care pot fi identificate prin intermediul picurilor din Tabelul III. 02. Datele de literatură (Brebu M. și colab., 2010, Vallejos M.E., 2011) privind interpretarea rezultatele analizelor termogravimetrice, explică descompunerea polimerului în etape în funcție de „localizarea” degradării la nivelul unităților C6-C3. Diferențele înregistrate în cazul L1Cu și L2Cu apar cel mai probabil datorită complexării ionilor de Cu(II), proces care implică participarea diferitelor grupări ale polimerilor ligninici: grupări carbonilice, hidroxil aromatice, metoxi și dimetoxi de la nivelul unităților structurale.

Desorbția ionilor de cupru utilizând apă distilată

Recuperarea adsorbatului și regenerarea adsorbentului este evident o etapă importantă în optimizarea sistemelor de depoluare a efluenților prin adsorbție. În același timp, utilizarea complexelor de tip Lignină-Cu(II) pentru formare de sisteme adezive, tratarea suprafețelor în vederea îmbunătățirii unor proprietăți ale substratului sau pentru protejarea acestuia generează necesitatea studiului privind stabilitatea acestor complecși în mediul cu umiditate ridicată sau în mediul apos. Din acest motiv, probele propuse pentru studiul experimental prin metoda desorbției au fost realizate utilizând apă distilată în calitate de agent de desorbție.

Reprezentarea grafică a variației capacității de desorbție utilizând apă distilată pentru complexul L1H4–Cu(II) rezultat prin adsorbție este redată în Figura 18. Se observă o variație oscilantă a valorilor capacității de desorbție (q_{desorbit} , mg/g) în timp. Această oscilație a valorilor capacității de desorbție s-ar putea datora mecanismului prin care are loc reținerea Cu(II) pe lignina hidroximetilată (L1H4).

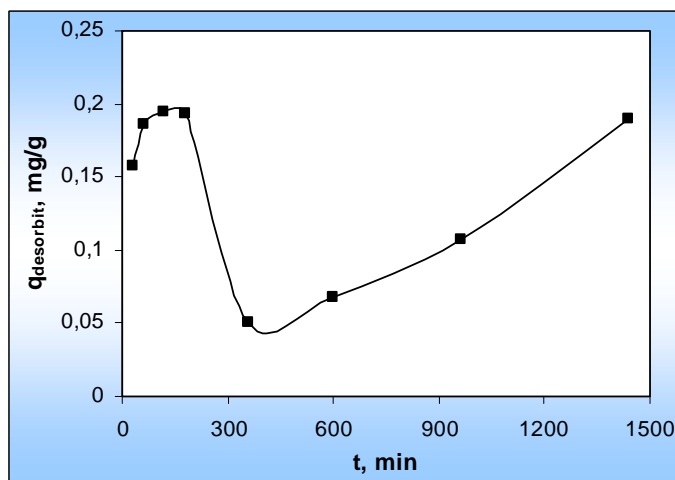


Figura 18. Variația capacității de desorbție utilizând apă distilată.

Se observă că în prima parte a procesului de desorbție (primele 200 minute) are loc o mică creștere a cantității de Cu(II) desorbit de la 0,16 la 0,19 mg/g, proces ce poate fi explicat prin desorbția acelei fracțiuni din ionul metalic ce este reținut prin adsorbție fizică – acest proces decurge într-un timp relativ scurt și este reversibil. În intervalul de timp 200-400 minute cantitatea de ion metalic din soluție se reduce semnificativ, atingând un minim de 0,05 mg/g Cu(II) proces ce ar putea fi atribuit alternării etapei de desorbție cu o etapă de readsorbție începând cu momentul când sistemul studiat ajunge la echilibru (segmentul descendent din variația grafică). Urmărind evoluția procesului în timp până la 1500 minute (intervalul 400 ÷ 1500 minute) se observă o desorbție lentă în apă distilată care poate fi atribuită stabilității diferite a complexilor Cu(II) cu grupările funcționale de pe suprafața ligninei. Echilibrele de complexare vor fi retrogradate într-o anumită măsură de prezența ionilor de hidroniu, ținând cont de faptul că procesul de adsorbție s-a desfășurat la pH=6, iar apa distilată are în mod normal un pH mai mic decât 6.0.

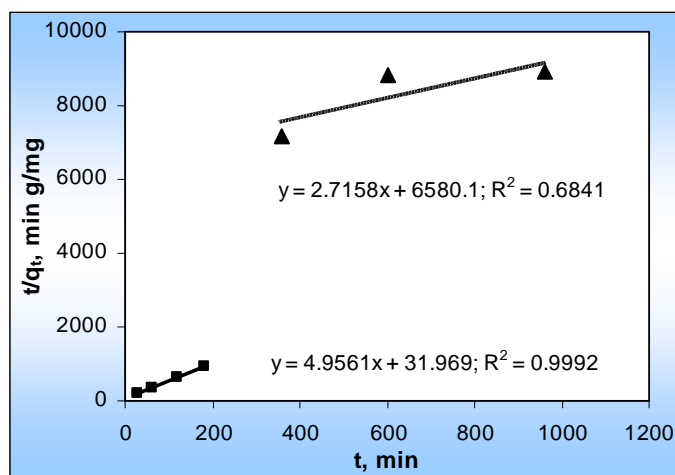


Figura 19. Cinetica procesului de desorbție în apă distilată.

Reprezentarea grafică a cineticii procesului de desorbție (Figura 19 prezintă 2 variații liniare diferite în intervalul 0 ÷ 1000 min. Prima regiune corespunde unei etape de desorbție treptată și uniformă ($R^2 = 0,9992$). Datele experimentale din regiunea a doua se încadrează într-o variație liniară caracterizată de un indice de corelație mai mic ($R^2 = 0,6841$), fapt ce ar putea indica un proces de desorbție care presupune generarea unor complecși ai ionilor de cupru rezultați prin intermediul diferitelor grupări

necesare generării produsului L1H4–Cu(II), aceste grupări fiind caracterizate prin grad de stabilitate diferit.

Tabelul 3. Variația eficienței desorbției în apă distilată în cazul sistemului L1H4–Cu(II).

<i>t, min</i>	30	60	120	180	360	600	960	1440	5940
<i>R_D, %</i>	0,7857	0,9238	0,9648	0,9604	0,2492	0,3368	0,5338	0,9439	0,2235

Valorile pentru eficiența desorbției exprimată prin randamentul de desorbție (*R_D*, %, Tabelul 3) calculat pe un interval extins de timp (0 ÷ 99 ore) confirmă alternanța proceselor de desorbție – readsorbție în timp. De menționat este însă tendința remarcabilă a sistemului de a menține ionii de cupru “atașați” de adsorbent, fiind foarte important faptul că valoarea desorbției procentuale atinge valori mai mici de 0,3% chiar și la 99 ore de desorbție.

Desorbția ionilor de cupru utilizând efectul ultrasonării în mediul apos

Pentru studiul posibilității de regenerare a adsorbentului au fost efectuate studii de desorbție prin ultrasonarea probelor utilizând apa distilată. Datele înregistrate din monitorizarea variației capacității de desorbție (*q_{desorbit}*, mg/g) în timp (Figura 20) indică un proces de desorbție ce se desfășoară treptat, alternând cu mici perioade de stagnare datorate perioadelor de timp în care proba nu este supusă agitării mecanice. După 60 minute *q_{desorbit}* atinge valoarea e 0,94 mg/g reprezentând 4,3% din ionii de cupru reținuți pe lignină.

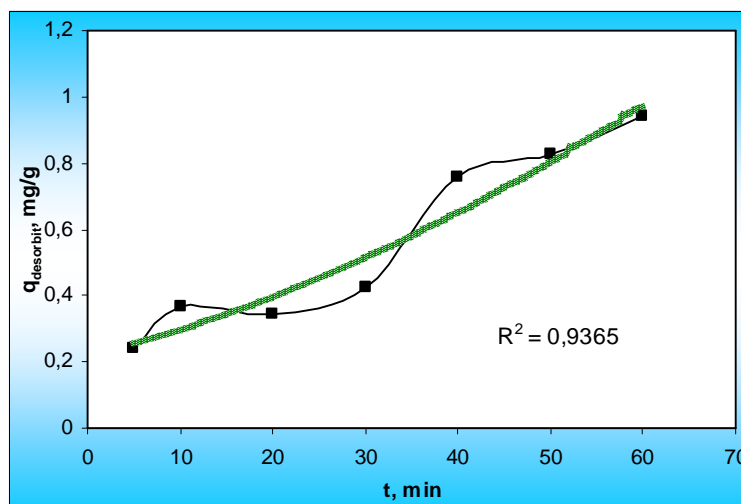


Figura 20. Variația capacității de desorbție prin ultrasonarea probelor în mediul apos.

Prin comparația valorilor capacității de desorbție (*q_{desorbit}*, mg/g) în cazul probelor neultrasonate și ultrasonate la diferite intervale de timp (Tabelul 4) se constată o diferență majoră. Dacă în cazul probelor neultrasonate valorile pentru *q_{desorbit}* (mg/g) sunt mici chiar și după 24 ore de desorbție (în condiții de agitare intermitentă), prin ultrasonare timpul necesar atingerii aceleiași valori este mai mic de 5 minute, iar la 60 minute *q_{desorbit}* (mg/g) este de aproximativ 5 ori mai mare. În acest fel, putem constata că procesul de ultrasonare intensifică semnificativ procesul de desorbție.

Tabelul 4. Valorile capacității de desorbție la diferite intervale de timp.

timp (min)	5	30	60	1440
Proba neultrasonată	—	0,1582	0,186	0,19
Proba ultrasonată	0,2384	0,4255	0,9436	—

Analiza FTIR a probelor ultrasonate

Analiza comparativă a probelor supuse desorbției în baie cu ultrasonare permite evaluarea comparativă a stabilității cuprului reținut la nivelul diferitelor situsuri ale ligninei hidroximetilate. Această analiză a fost posibilă prin aplicarea metodei cantitative de preparare a probelor. Suprapunerea curbelor

spectrale dezvăluie unele benzi din spectrele FTIR caracteristice ligninei care prezintă o creștere a intensității în urma desorbției ionilor de cupru. Studiile spectrale cantitative au fost realizate pentru probele supuse desorbției cu ultrasonare la perioade diferite de timp: la 0 și 5 min (spectrele înregistrate nu prezintă modificări) și la 30 și 60 minute (modificările sunt semnificative în comparație cu probele neultrasonate).

Tabelul 5. Grupe caracteristice sau structuri specifice corespunzătoare benzilor de absorbție.

λ (cm^{-1})	Grupe caracteristice sau structuri specifice corespunzătoare	Observații
2 849 cm^{-1}	grupări cetonice, carbonilice	modificări semnificative
2 933 cm^{-1}	vibrații ale grupelor metoxi aromatice și alifaticice	modificări semnificative
1 423 cm^{-1}	deformații ale legăturilor C-C simetrice, grupe metoxi și hidroxi fenolice și alcoolice terțiare	modificări semnificative
1 460	legături C-H din scheletul aromatic	modificări variabile
1 327 cm^{-1}	unități guaiacilice	modificări variabile
1 502	legături C-C din scheletul aromatic	modificări instabile
1 367 cm^{-1}	unități siringilice	modificări minore
1 601 cm^{-1}	vibrații ale nucleului aromatic	modificări nesemnificative

De menționat este faptul că modificările absorbanțelor benzilor spectrale sunt greu sesizabile datorită faptului că în procesul de desorbție analizat, chiar și după 60 minute de ultrasonare cu încălzire, are loc desorbția a doar 4,3% din ionii de cupru adsorbiți. Totuși, modificarea intensităților de absorbție în spectrele obținute este un indicator clar asupra faptului că la nivelul grupărilor caracteristice ale ligninei cărora le corespund anumite benzi spectrale are loc desorbția ionilor de cupru. În funcție de gradul de „participare” a grupării funcționale în complexarea cuprului și, în special în funcție de stabilitatea legăturilor formate, aceste legături se scindează eliberând ionii de cupru la diferite perioade de timp de ultrasonare.

Benzile spectrale care înregistrează modificări semnificative din punct de vedere ale adsorbanțelor și grupările funcționale caracteristice acestora sunt prezentate în Tabelul 5, fiind aranjate în ordinea descrescătoare a modificărilor intensităților apărute prin desorbție cu ultrasonare.

Comparația intensității benzilor spectrale ale probelor de L1H4Cu după desorbție cu ultrasonare timp de 60 min și cele ale probei de lignină hidroximetilată necomplexată (L1H4) arată că proba nu revine la structura inițială (înainte de adsorbție). Acest lucru se datorează diferențierilor în ceea ce privește gradul de participare a diferitelor grupări caracteristice la complexarea ionului de cupru. Din Tabelul 5 se observă faptul că grupările cetonice și carbonilice, înregistrate la 2 849 cm^{-1} , participante la complexarea ionilor de cupru sunt cele care „pierd” cel mai ușor ionul metalic. Modificările înregistrate la 2 933 cm^{-1} pentru vibrațiile ale grupelor metoxi aromatice și alifaticice (indicate în Tabelul 5 imediat după grupările cetonice și carbonilice) indică faptul că grupările metoxi aromatice și alifaticice participante la complexare sunt cele care „pierd” ionii de cupru imediat după grupările cetonice și carbonilice. De asemenea, se observă modificări semnificative ale adsorbanțelor caracteristice deformațiilor legăturilor C-C simetrice, grupărilor metoxi și hidroxi fenolice și alcoolice terțiare (apărute la 1423 cm^{-1}), fiind un indiciu asupra proceselor de decomplexare care au loc.

Conform rezultatelor studiilor FTIR asupra produselor obținute în urma adsorbției cuprului (realizate în comparație cu lignina necomplexată) unitățile guaiacilice și unitățile siringilice sunt participante la complexarea ionilor metalici, însă doar o parte dintre aceste se află în poziția și conformația sterică favorabilă complexării. Variația continuă a intensității benzilor de absorbție corespunzătoare unităților guaiacilice și siringilice și a benzilor corespunzătoare vibrațiilor legăturilor C-H și C-C din scheletul aromatic (1327 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} și respectiv 1460 cm^{-1} și 1502 cm^{-1}) ar putea fi explicată print-o „legare” relativ stabilă a ionilor de cupru și „activarea” altor unități guaiacilice și

siringilice care inițial erau neparticipante la complexare, fiind posibilă retenția cuprului la nivelul acestora. Totodată, se observă faptul că intensitatea caracteristică vibrațiilor specifice nucleului aromatic (1661 cm^{-1}) rămâne aproape neschimbată, stuctura aromatică a polimerului nefiind afectată.

Studiul interacțiunii dintre lignină și combinațiile complexe ale acesteia cu diferite suporturi solide

Experimentele sunt direcționate spre găsirea detaliilor conformației tridimensionale și a gradului de compactizare a polimerului ligninic, folosind cele două substraturi: mica și hârtia de filtru. Studiul efectuat a urmarit în special caracteristicile morfologice ale macromoleculor de lignină și a combinațiilor complexe ale acesteia folosind suporturile menționate.

Analiza filmului fin de lignină format pe suprafața de mică ar putea ajuta la înțelegerea modului de aranjare a acestor macromolecule la nivelul diferitelor interfețe atât în plantele vii, cât și în mediul mimetic, de exemplu un suport format din fibre celulozice (S. E. Gradwell, și colab., 2004). De asemenea, analiza diferitelor arii scanate ar putea ajuta la stabilirea răspunsului la întrebarea referitoare la autoasamblarea structurilor semi-ordonate:

- topografia este generată de coliziunea întâmplătoare a globulelor sferice sau
- imaginile topografice sunt produse datorită superstructurilor sferice (Micic M., și colab., 2004) caracteristice polimerului ligninic.

Substratul ales pentru studiul procesului de autoasamblare – mica (netratată în prealabil) – nu permite ligninei să interacționeze chimic cu aceasta și prin urmare, este posibilă autoasamblarea polimerului fără stimuli suplimentari ai sistemului.

Pentru a crea aranjamentul specific care caracterizează lignina nativă, este necesară obținerea unui sistem cu o structură ce seamănă foarte mult cu structura interfacială a peretelui celular. Depunerea polimerului ligninic pe un **suport pe bază de celuloză** simulează condițiile necesare pentru un aranjament corespunzător, specific protoligninei (Micic M. și colab., 2003). Aceste condiții sunt foarte similare cu cele din timpul biosintezei și bioasamblării ligninei în plante. Caracteristicile topografice ale ligninei sunt benefic influențate de prezenta matricei celulozice (Houtman C.J. și colab., 1995) care interacționează cu lignina, dirijează asamblarea acesteia în funcție de proximitatea spațială, adsorbția fizică și interacțiunea chimică.

Pentru studierea proceselor de asamblare ale ligninelor și ale combinațiilor complexe ale acestora, în funcție de suportul utilizat și etapele de investigare (care țin cont de utilitatea tratamentului) care urmează după etapa de depunere, s-au utilizat metodele prezentate în Tabelul 6.

Tabelul 6. Metode utilizate pentru depunerea pe suport de hârtie de filtru.

Metoda de depunere	Avantajele utilizării	Dezavantajele utilizării	Studii asupra sistemelor rezultate – suprafața investigată
Pipetare cu centrifugare sau „spin-coating”	+ posibilitatea de obținere a unui strat foarte subțire de polimer + rapiditatea procesului + acoperire uniformă + utilizarea unor volume mici din soluția utilizată pentru acoperire + acoperire relativ ieftină	- se pot acoperi doar suprafețe mici - grosimea depunerii se poate controla doar parțial (grosimea monostratului aplicat depinde de viteza de rotație) - pierderile importante de soluție (datorită necesității aplicării soluției în exces)	Analiza detaliilor morfologice a ligninei autoasamblate pe suport de mică – suprafață mică
Picurare cu împrăștiere (pipetare) sau „drop-casting”	+ acoperire ieftină + consum mic de substanțe	- acoperire neuniformă - se pot acoperi doar suprafețe mici - grosimea depunerii nu poate fi controlată	Analiza detaliilor morfologice ale ligninei în sistemele create utilizând tehnica SEM și AFM – suprafață mică

<p>Imersie sau „dip-coating</p>	<p>+ acoperire uniformă + acoperirea unor suprafețe mari + poate fi calculat consumul de substanțe + cost relativ scăzut + posibilitatea acoperirii unor probe de forme și dimensiuni diferite</p>	<p>- grosimea substanței aplicate depinde de concentrația și de vâscozitatea soluției, de viteza de ridicare a substratului din soluție - consum relativ mare de substanțe datorat necesității unui volum relativ mare de soluție inițială - în cazul depunerii multistrat există riscul contaminării soluției aplicată peste stratul depus inițial.</p>	<p>Evaluarea utilizării ligninei și a complexilor acesteia pentru îmbunătățirea proprietăților fizice, biologice și biochimice a hârtiei – suprafață mare</p> <p>Evaluarea potențialului adeziv al ligninei și complexilor acesteia – suprafață mare</p>
---------------------------------	--	--	--

Formarea sistemelor autoasamblate de lignină pe suport de mică – analiza AFM

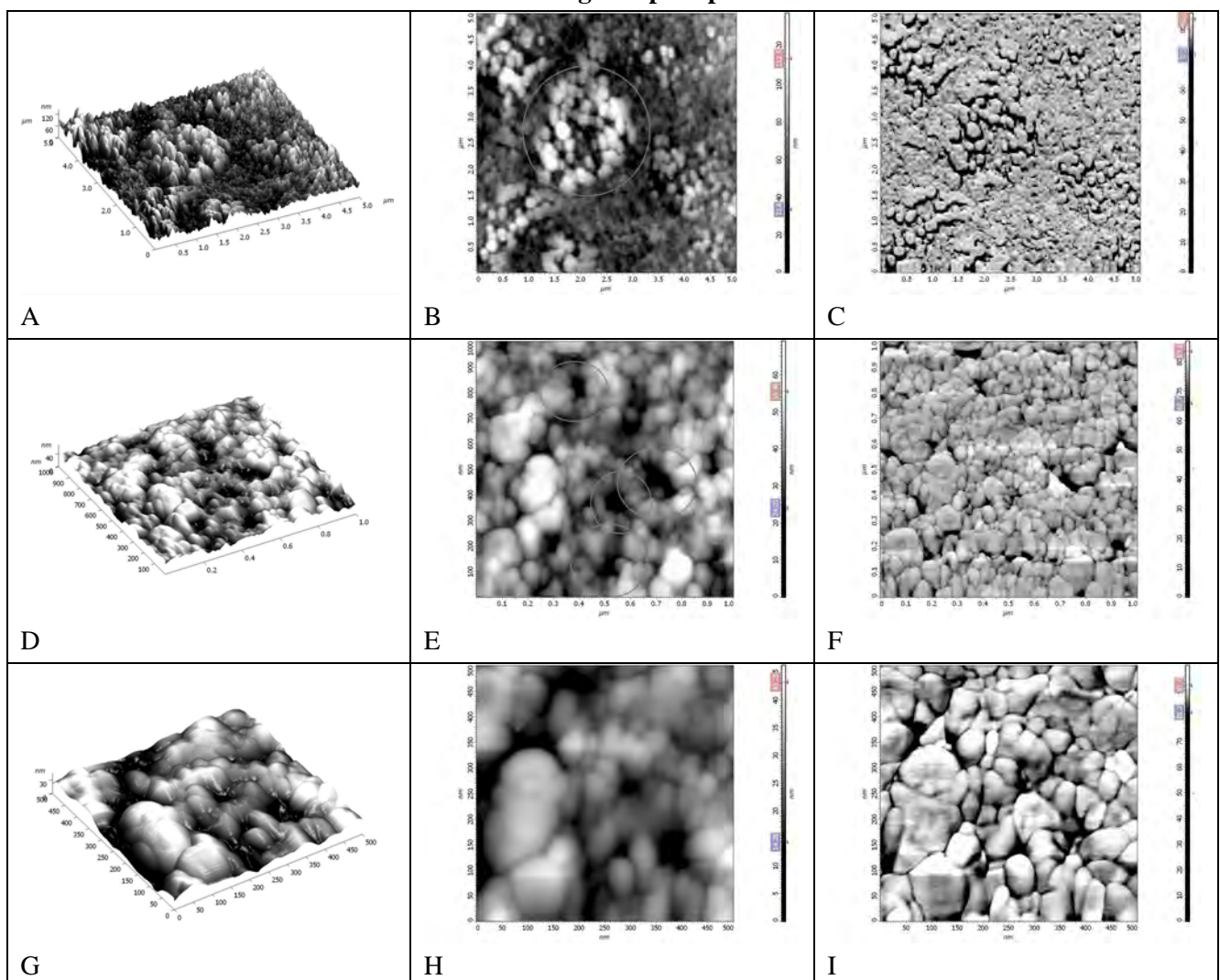


Figura 21. Topografia suprafeței ligninei depusă pe substrat de mică: A, D, G – imagini 3D ale topografiei de suprafață; C, F, I – imagini obținute prin metoda de fază; scanări cu dimensiuni diferite ale ariei investigate: A-C 5x5 μm, D-F 1x1 μm și G-I 500x500 nm;

Analiza detaliată a diferitelor arii de scanare (prezentate în Figura 21) relevă următoarele:

- Formațiuni granulare cu dimensiunea de 5 ÷ 30 nm distribuite uniform pe suprafețe de mică de până la 1 x 1 μm.
- Pe suprafețe mai mari (5 x 5 μm) apare fenomenul de agregare, rezultând structuri globulare cu dimensiuni de aproximativ 20 ÷ 60 μm.

- În funcție de tipul ligninei utilizate și de concentrația acesteia, aceste structuri pot prezenta o organizare în formațiuni circulare, având diametrul de până la 2 μm .
- Pe straturile fine se observă că granulele mici de până la 30 nm formează structuri circulare cu dimensiunea de până la 250 nm.

Suporturi celulozice tratate cu lignină și complecși cu cupru ai acesteia. Analize SEM și AFM

SEM. În cazul utilizării unei soluții cu concentrație mai mică de lignină (0,005 %), distribuția particulelor sferice este neomogenă (Figura 22), creșterea concentrației (0,01 % și 0,1 %) conducând la o uniformizare relativă a distribuției particulelor sferice pe suprafața fibrelor. Dimensiunea particulelor sferice nu se modifică semnificativ, având valori de aproximativ 500 nm. Pe suprafața hârtiei care conține complecși ai ligninei cu cupru(II) se observă particule globulare distribuite relativ uniform (Figura 22). Dimensiunile acestora sunt mai mici în comparație cu cazul hârtiei tratate doar cu lignină, dar mult mai mari față de globulele autoasamblate pe suport de mică. Acest fenomen ar putea fi explicat prin posibilitatea comportării ligninei ca o asociere de molecule mai mici; legarea acestora este posibilă datorită unor legături necovalente de diverse tipuri, în special legături de hidrogen (Lindström T., 1979, Lindström T., și colab., 1982). Pentru o interpretare corectă a datelor este necesar un calcul aplicat pe suprafețe celulozice mai mici, relativ netede pe care au fost aplicate diferite tratamente, aceste analize fiind posibile prin realizarea scanărilor AFM.

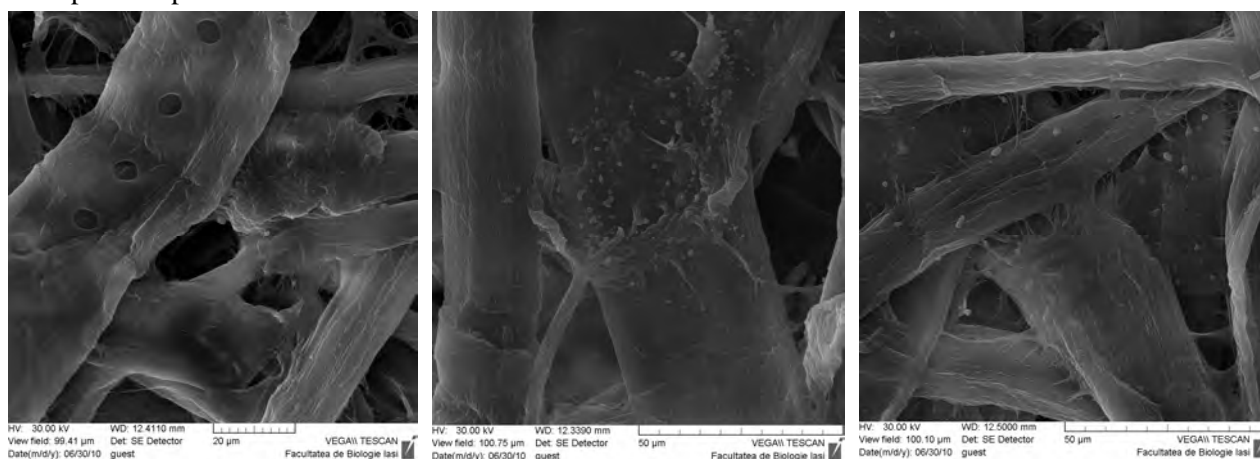


Figura 22. Probe de hârtie netratate (stânga), tratate cu soluții de lignină (mijloc), tratate cu soluții de lignină și pretratate cu cupru(II) – imagini obținute prin microscopie electronică de baleiaj(100x100 μm).

AFM

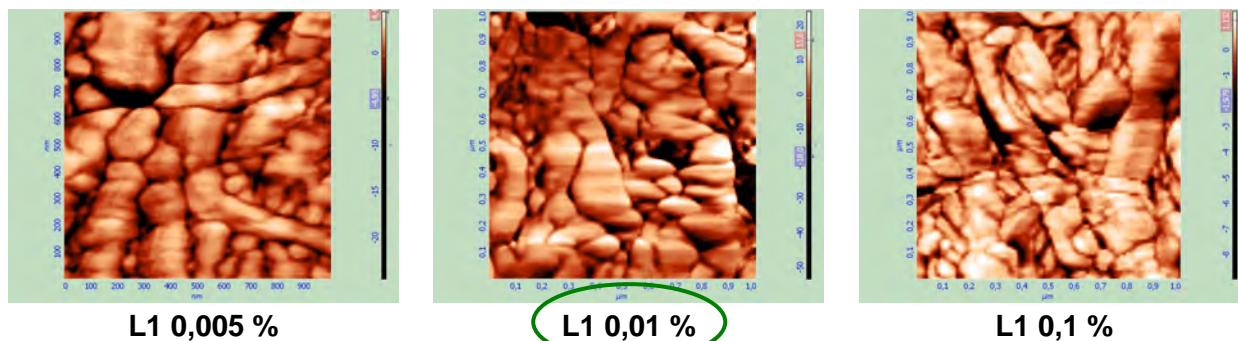
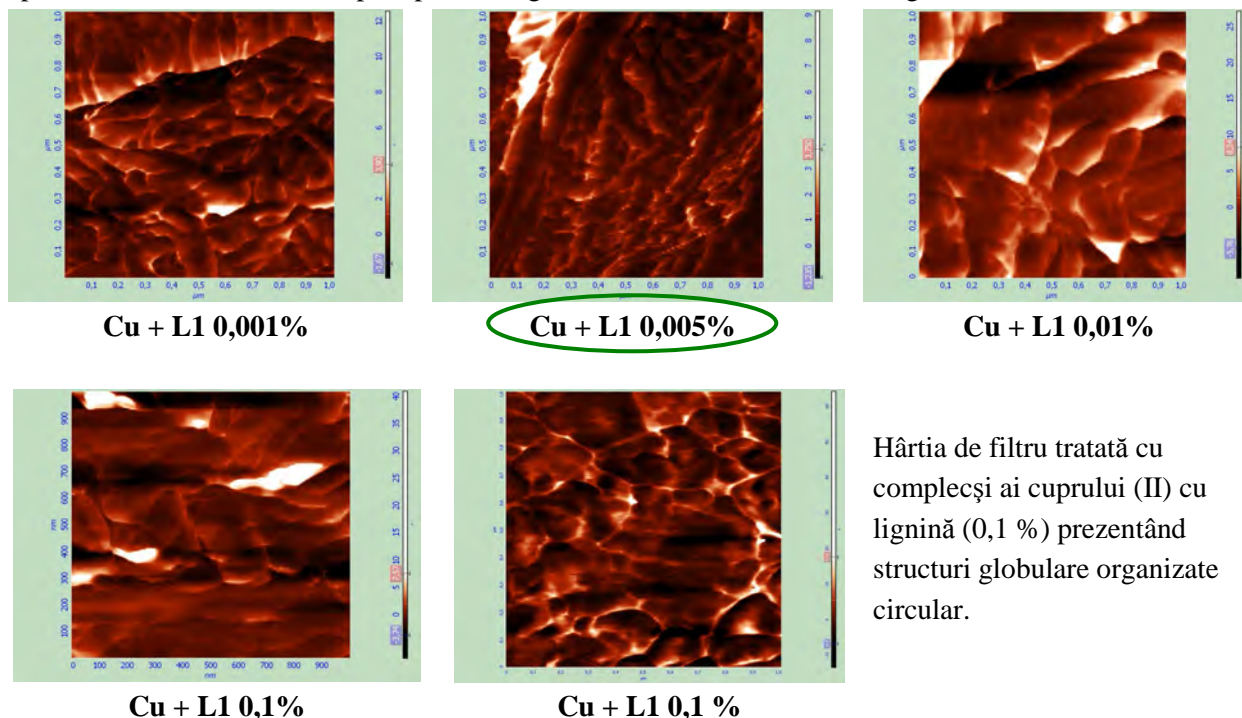


Figura 23. Substrat celulozic (hârtie de filtru) + tratat cu lignina L1 de concentrații diferite
 Observațiile variațiilor topografice utilizând microscopia de forță atomică (AFM) relevă o legătură directă între concentrația ligninei utilizate pentru acoperirea substratului fibros de natură celulozică și structurarea bi- și tridimensională pe suprafața tratată (Figura 23). Se constată că odată cu creșterea concentrației ligninei de la 0,005 % la 0,1 % imaginile topografice își schimbă aspectul trecând de la o

acoperire parțială și neuniformă la o acoperire relativ uniformă. Depunerile de pe suprafața fibroasă au o structură granulară, cu dimensiuni de $10 \div 60$ nm, iar această structurare granulară ar putea juca un rol important în hidrofobizarea substratului celulozic. De menționat este apariția efectului de margine la aplicarea tratamentelor, unde pot apărea conglomerate mari, cu o formă neregulată.



Hârtia de filtru tratată cu complecși ai cuprului (II) cu lignină (0,1 %) prezentând structuri globulare organizate circular.

Figura 24. Substrat celulozic tratat complecși ai cuprului cu lignina generați *in situ*.

Analiza AFM a probelor de hârtie de filtru cu complecși ai cuprului cu lignina generați *in situ* (Figura 24) vine să confirme observațiile SEM. La utilizarea concentrațiilor mici de lignină (0,001 % și 0,005 %) acoperirea este una neuniformă, iar aspectul general al probelor este asemănător cu cel al hârtiei netratate. Acoperirea relativ uniformă cu structuri granulare se obține în cazul complecșilor generați *in situ* la utilizarea ligninei în concentrații de 0,01 % și 0,1 %. Însă granulele au aspect ovoidal, ușor aplatizat care nu este în concordanță cu nanostructurarea favorabilă hidrofobizării substratului.

Realizarea de sisteme adezive

Rolul principal al ligninei de a acționa în calitate de adeziv natural în consolidarea țesutului vegetal lemnos sau nelemnos și necesitatea creării unor materiale biocompatibile și biodegradabile sunt factori care au direcționat studiile privind valorificarea ligninei către crearea unor sisteme adezive noi în vederea înlocuirii produselor de proveniență petrochimică. Studiile efectuate își propun evidențierea proprietăților adezive ale unor lignine (L1 și L2) separate din soluțiile reziduale de la dezincrustarea alcalină a unor materii prime vegetale (plante anuale), alături de alcoolul furfurilic (AF) și rășinile furanice (R1 și R2).

Substanțele alese pentru tratarea hârtiei de filtru dizolvate în apă respectă principalele criterii ale adezivității: „udă” suportul celulozic, aderă la suprafață – probele înregistrând creșteri de masă după impregnare, tratamentele aplicate sunt stabile – probele supuse tratamentului apos la fierbere prezintă o retenție bună, dezvoltă rezistență – structura și proprietățile suportului sunt îmbunătățite.

Sisteme adezive pe bază de lignine, rășini furanice și alcool furfurilic. Variația gradului de retenție. Compatibilizarea componentelor.

Obiectivul principal al etapei de aplicare a adezivilor se referă la studiul interacțiunii componentelor individuali și amestecurilor acestora cu fibrele celulozice din hârtia de filtru, într-un proces de impregnare urmat de un tratament termic. Astfel, pentru fiecare set de sisteme adezive testate s-a studiat modificarea gradului de retenție urmărind variațiile creșterilor de masă

raportate procentual la masa inițială în funcție de tipul de tratament aplicat. De asemenea, s-a studiat stabilitatea sistemelor adezive obținute după tratamentul termic, în acest scop, după extracție cu apă s-au calculat pierderile de masă raportate procentual la masa epruvetei înainte de extracție pentru fiecare set de epruvete testate. Variația pierderilor de masă în funcție de sistemul adeziv utilizat alături de variația retenției inițiale constituie un indicativ al tratamentelor care asigură o stabilitate mai mare (Figurile 25, 26).

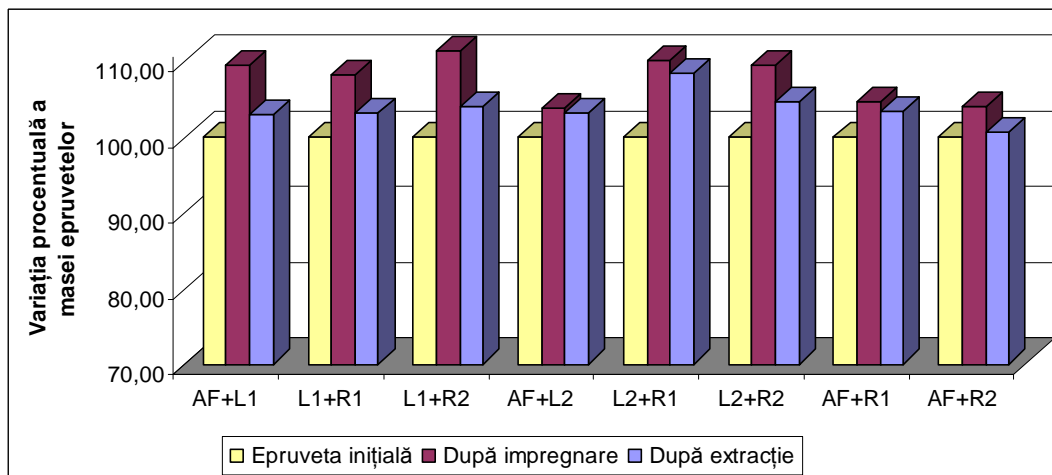


Figura 25. Variația procentuală totală a masei epruvetelor după impregnare și după extracție apoasă în cazul sistemelor bicomponente.

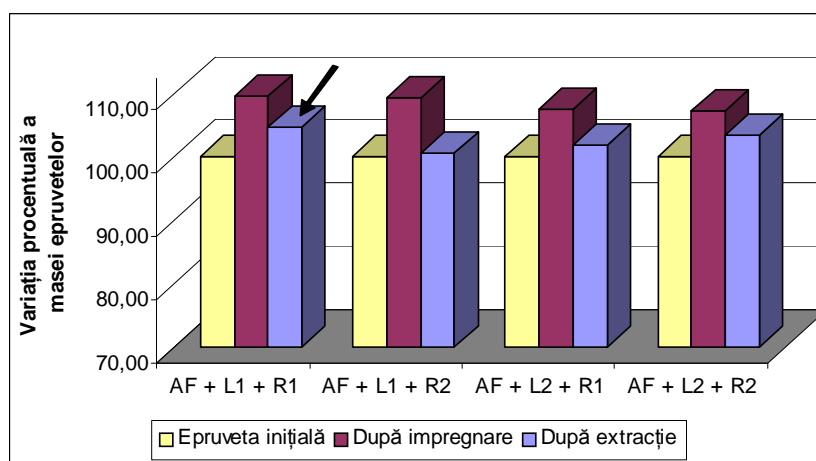


Figura 26. Variația procentuală totală a masei epruvetelor după impregnare și după extracție apoasă în cazul sistemelor tricomponente.

Din datele obținute se constată că, cantitatea de substanță reținută de hârtia de filtru este influențată de concentrația și natura componentilor, precum și de complexitatea sistemului adeziv. Cea mai bună afinitate față de fibrele celulozice revine ligninelor, urmată de rășinile furanice și alcoolul furfurilic.

Sistemele adezive pe bază de combinații complexe ale unor compuși naturali sau de sinteză cu ioni metalici. Sistemul adeziv este alcătuit din unul sau mai mulți componenți organici (alcool furfurilic, lignină și rășini furanice) care reprezintă partea reactivă și o serie de adaosuri cu rol catalitic (săruri de fier, cupru, mangan, zinc). Cercetătorii au constatat faptul că partea reactivă a sistemului adeziv asigură caracteristicile de bază ale amestecului de compuși utilizați, iar componentul catalitic sporește proprietățile specifice prin crearea unor posibilități de reticulare. Datele obținute evidențiază influența sărurilor unor metale tranziționale (Mn, Cu și Fe) în realizarea sistemelor adezive. În acest scop hârtia de filtru a fost impregnată în prezența sărurilor menționate cu lignine de diferite proveniențe, rășini furanice și alcool furfurilic, precum și cu amestecuri ale acestora. S-a studiat gradul de retenție a sistemelor

adezive prin creșterile de masă și prin cantitatea de produs rămas în substrat în urma unui tratament termic (Figurile 27-30) și a extracției cu apă.

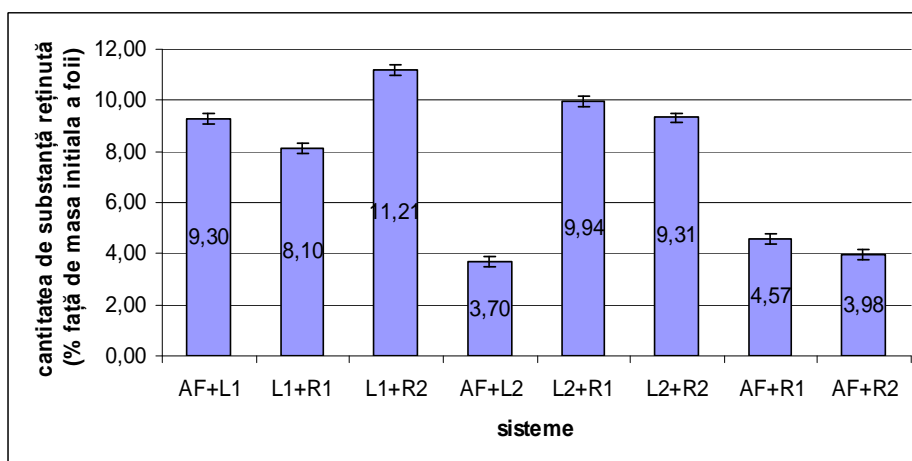


Figura 27. Influența compoziției sistemului adeziv bicomponent asupra creșterii de masă a hârtiei de filtru impregnate cu AF L1, L1 R1, L1 R2, AF L2, L2 R1, L2 R2, AF R1 și AF R2.

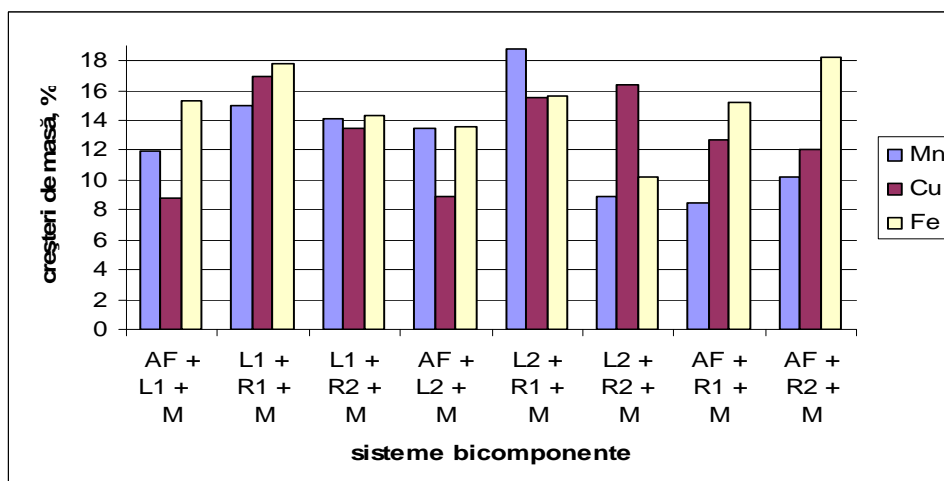


Figura 28. Influența concentrației băii de imersare asupra creșterii de masă a hârtiei de filtru impregnate cu săruri de Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} și AF L1, L1 R1, L1 R2, AF L2, L2 R1, L2 R2, AF R1 și AF R2.

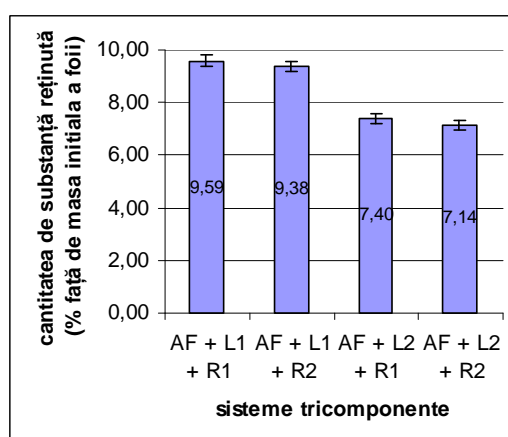


Figura 29. Variația creșterilor de masă a hârtiei de filtru impregnate cu AF L1 R1, AF L1 R2, AF L2 R1 și AF L2 R2.

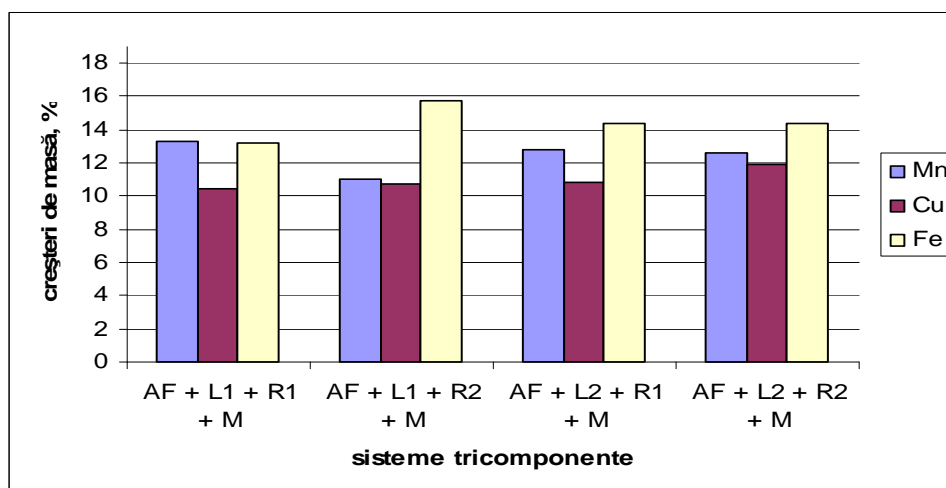


Figura 30. Influența concentrației băii de imersare asupra creșterii de masă a hârtiei de filtru impregnate cu săruri de Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} și AF L1 R1, AF L1 R2, AF L2 R1 și AF L2 R2.

Datele obținute evidențiază importanța prezenței ligninei în sistem, componentă cu cele mai multe disponibilități în formarea complexilor. Cele două tipuri de lignine par să aibă afinități diferite față de ionii de fier și mangan, situație ce ar putea fi determinată de o funcționalitate specifică. Prezența ionilor metalici oferă un grad mai mare de retenție a sistemului adeziv la care se adaugă o mai bună fixare a acestuia în urma tratamentului termic.

Posibilități de îmbunătățire a rezistenței hârtiei prin formare de complecși *in situ*. Studii în condiții normale și în condiții accelerate

Studierea proprietăților fizice ale substratului de hârtie tratat în aceste condiții constituie o completare a studiului privind nanostructurările ligninei pe substrat celulozic. Scăderea valorilor lungimii de rupere la utilizarea unor concentrații mici de lignină (0,005% și 0,01%) este în concordanță cu observațiile realizate prin microscopie de forță atomică, conform cărora, la concentrații mai mici de 0,1% nu se înregistrează modificări privind nanostructurile pe suprafața fibrelor de celuloză. Lipsa structurilor de tip granular autoasamblate pe fibre și acțiunea hidroxidului de sodiu la nivelul fibrelor ar putea fi doi factori determinanți în acest context. Totuși, se observă că în cazul formării de combinații complexe *in situ* lungimea de rupere crește, valorile înregistrate fiind mai mari în comparație cu Martorul și setul de probe tratat cu lignină necomplexată.

În Figurile 31-34 se prezintă variația lungimii de rupere și a indicelui de alungire în funcție de tratamentul aplicat, valorile obținute fiind comparate cu cele ale probei Martor (M).

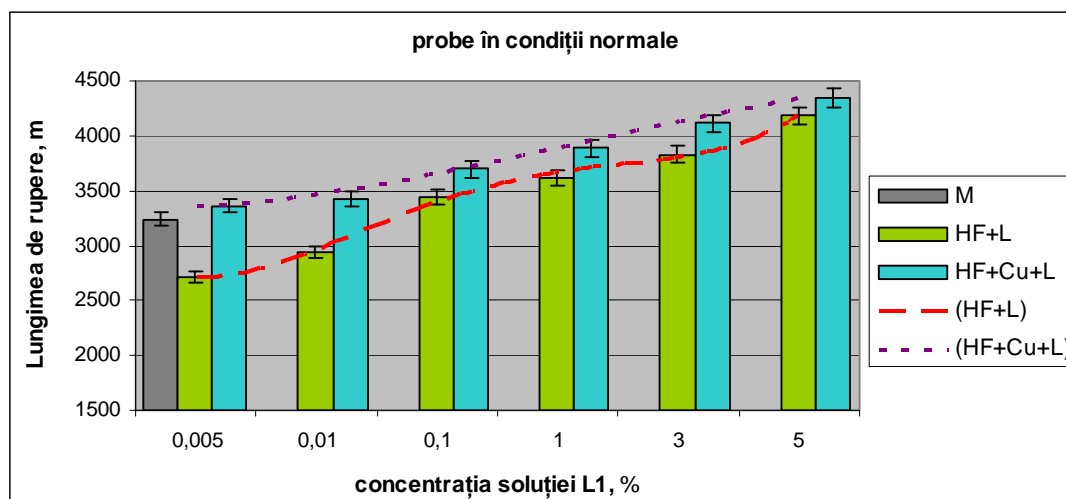


Figura 31. Variația lungimii de rupere în funcție de tratamentul aplicat.

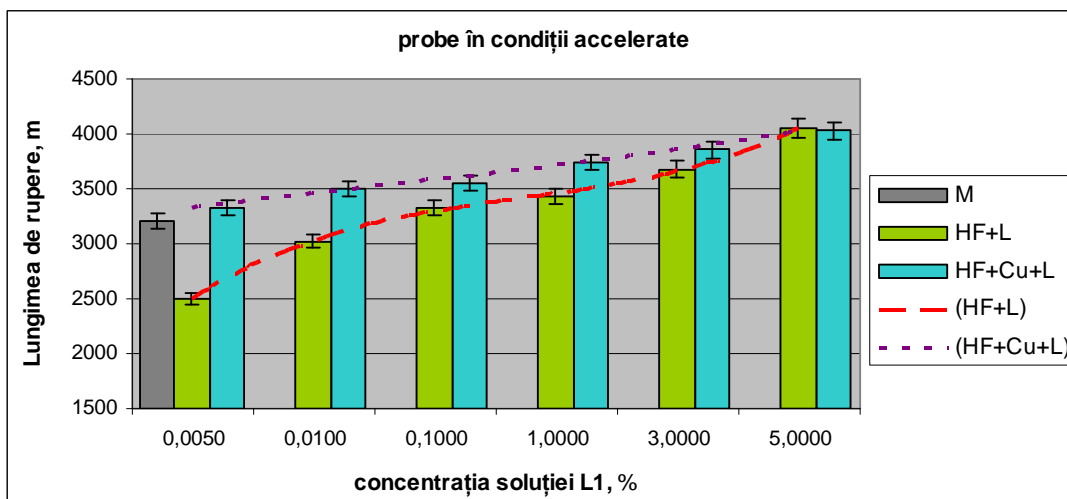


Figura 32. Variația lungimii de rupere în funcție de tratamentul aplicat în cazul probelor supuse îmbătrânirii accelerate.

În cazul probelor preparate și păstrate în condiții de laborator intervalul de creștere începe la o concentrație de lignină utilizată de peste 0,1% - această variație ar putea fi explicată prin fenomenele de nanostructurare specifice – începând cu această concentrație are loc formarea de structuri globulare. În cazul probelor supuse îmbătrânirii hidrotermice, o creștere semnificativă a valorilor lungimii de rupere se observă începând cu concentrația de 1%, indicând faptul că formarea nanostructurilor globulare nu este suficientă pentru îmbunătățirea rezistenței în timp, fiind necesară și creșterea concentrației ligninei utilizate în compoziția adezivilor.

Reprezentarea grafică a alungirii în funcție de concentrația soluției de lignină indică o îmbunătățire a rezultatelor în urma tratamentelor aplicate. Totuși, valorile înregistrate sunt mai mari în cazul probelor tratate cu lignină (în comparație cu cazul combinațiilor complexe formate *in situ*) atât în condiții normale, cât și în condiții accelerate (Figurile 33 și 34). Acest fenomen ar putea fi explicat prin faptul că fiecare component din structura hârtiei (în interiorul peretelui celular) îndeplinește o anumită funcție și este caracterizat de o mobilitate specifică la creșterea temperaturii.

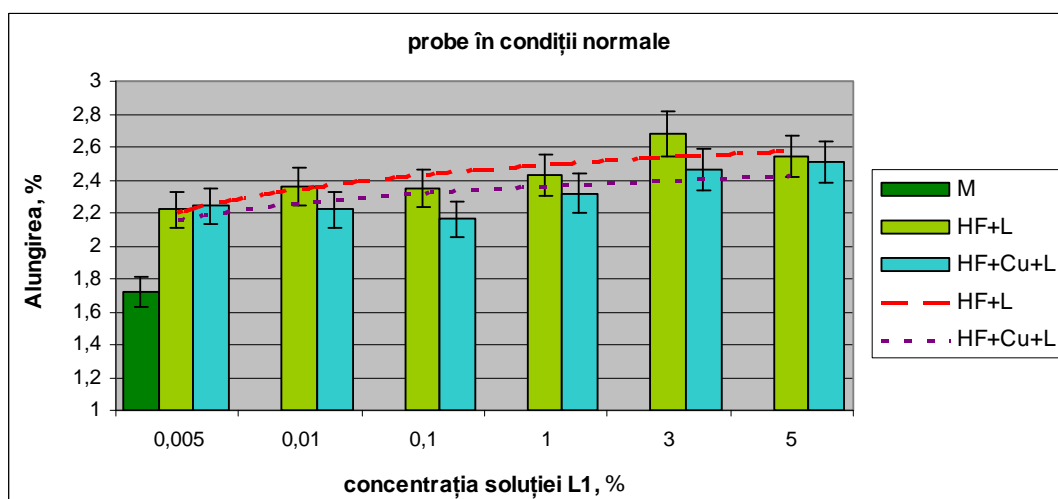


Figura 33. Variația alungirii în funcție de tratamentul aplicat.

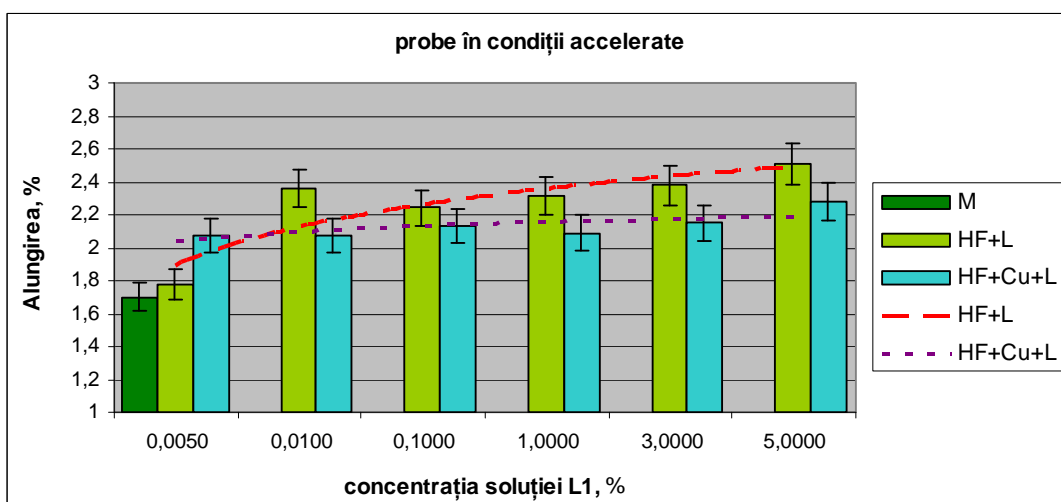


Figura 34. Variația alungirii în funcție de tratamentul aplicat în cazul probelor supuse îmbătrânirii accelerate.

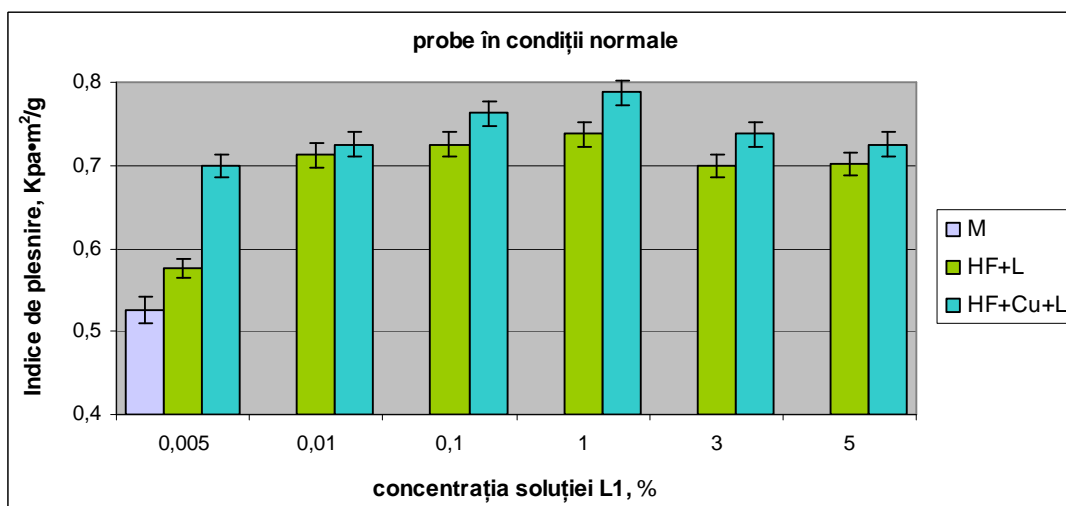


Figura 35. Variația indicelui de plesnire în funcție de tratamentul aplicat.

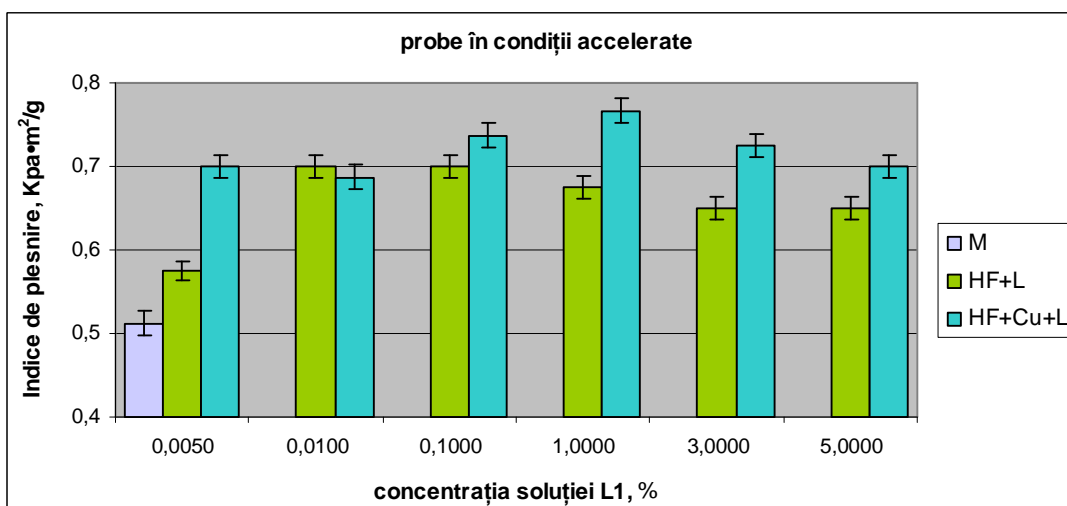


Figura 36. Variația indicelui de plesnire în funcție de tratamentul aplicat în cazul probelor supuse îmbătrânirii accelerate.

Diagramele prezentate în Figurile 35 și 36 arată că tratamentele pe bază de lignină îmbunătățesc rezistența la plesnire, valorile crescând odată cu creșterea concentrației ligninei utilizate. Introducerea ionului metallic în sistemul adeziv contribuie la o îmbunătățire semnificativă a rezistenței la plesnire. Valorile maxime ale indicelui de plesnire se înregistrează la o concentrație a ligninei de 0,1% și 1%.

Probele tratate utilizând aceleași sisteme adezive, dar supuse tratamentului hidrotermic (Figura 36) înregistrează diminuarea rezistenței datorită îmbătrânirii suportului celulozic tratat, însă valorile obținute sunt mai mari în comparație cu proba Martor.

Testarea activității biologice a adezivilor

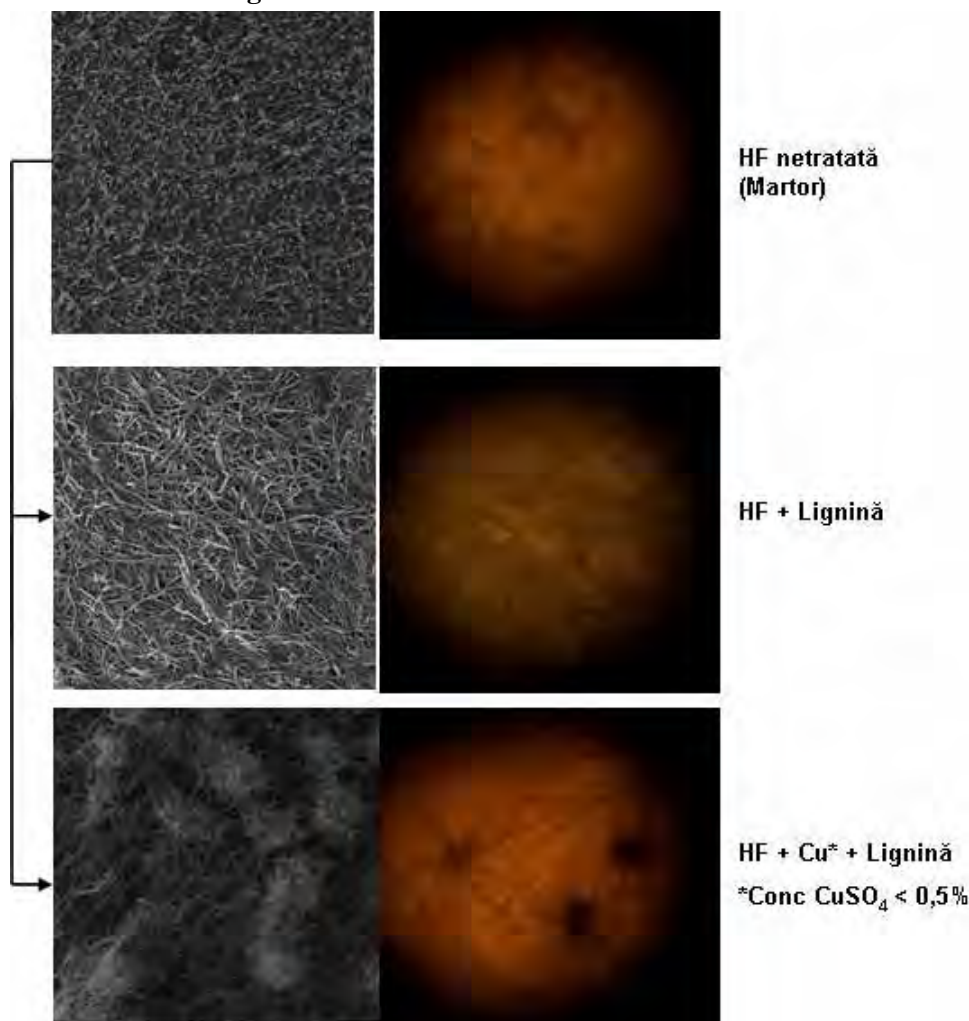


Figura 37. Degradarea biologică a substratului de hârtie netratată, tratată cu lignină și combinații complexe ale ligninei cu ioni de cupru.

Degradarea biologică este un proces natural de deteriorare a suportului celulozic. Studiile ligninei native au demonstrat importanța majoră a acesteia în procesul de creștere a plantei și supraviețuirea acestora, conferind rezistență, flexibilitate, impermeabilitate și rezistență la acțiunea microorganismelor ceea ce conduce la ideea că lignina poate avea un potențial remarcabil în ceea ce privește utilizarea sa pentru îmbunătățirea calității și funcționalității diferitor substraturi.

Tratamentele pe bază de lignină sunt, în primul rând, în concordanță cu conceptul de chimie verde și, în al doilea rând, lignina prezintă o interacțiune puternică cu substratul, fiind capabilă „de a-i împrumuta acestuia unele din calitățile sale; astfel lignina poate rezolva următoarele probleme: fiind polimer natural, se poate recomanda pentru tratamente ecologice, realizează o interacțiune puternică cu substratul și cu alți componenți utilizați în tratament, formează combinații complexe stabile în sistemul aplicat, și activitatea antifungică este potențată de prezența ionilor de cupru(II).

Probele de hârtie de filtru (netratată – Martor, tratată cu lignină în concentrații diferite și probe cu formare de combinații complexe ale ligninei cu cupru *in situ*) supuse unui contact direct sau indirect cu fungi de *Penicillium funiculosum* (în cutii Petri, mediu de cultură Sabouraud) se caracterizează prin diferențe remarcabile în funcție de tipul de tratament și concentrația substanțelor utilizate. Evaluarea

gradului de degradare s-a efectuat atât vizual (fotografic), cât și prin microscopie optică și electronică de baleiaj. S-a constatat că în cazul tratamentelor cu lignină, odată cu creșterea concentrației ligninei utilizate pentru tratare, gradul de degradare scade: probele tratate cu lignină în concentrații foarte mici (0,005%, 0,01%) prezentând doar colonii izolate pe suprafața atacată, creșterea concentrației ligninei (0,1%, 0,5%) conduce la îmbunătățire semnificativă, probele ne prezentând urme ale atacului fungic (Figura 37). Pe baza rezultatelor obținute la tratarea cu lignină, în cazul combinațiilor complexe generate *in situ* s-a utilizat concentrația cea mai mică de lignină care oferă protecție împotriva atacului fungic (0,1%), variind concentrația ionului metalic. S-a constatat că la concentrații mici ale ionilor de Cu (concentrația $\text{CuSO}_4 < 0,5\%$), probele prezintă un atac parțial sau total (50-100%). Diminuarea atacului fungic având loc la concentrații de 1-5%. Degradarea în prezența ionilor de cupru ar putea fi explicată prin modificarea pH-ului final și biodisponibilitatea, posibilitatea inițierii reacțiilor de degradare la concentrații mici.

Tratarea epruvetelor din furnir de mesteacăn folosind lignine nemedificate și hidroximetilate și complecșii acestora

Compușii chimici din structura unui material influențează asupra caracteristicilor de suprafață ale acestuia, însă nano-structurarea de la suprafața materialului și în special grupările chimice prezente la suprafață joacă un rol determinant în hidrofobizarea suprafeței. Acestea pot fi îmbunătățite prin aplicarea unor compusi cu efect protector. Lignina este definită ca o rețea hidrofobă complexă (Cazacu G. și colab., 2010) din punct de vedere fizico-chimic, care *in vivo* oferă proprietăți biologice și biochimice remarcabile oferind rezistență și hidrofobicitate, având rol protector și antioxidant.

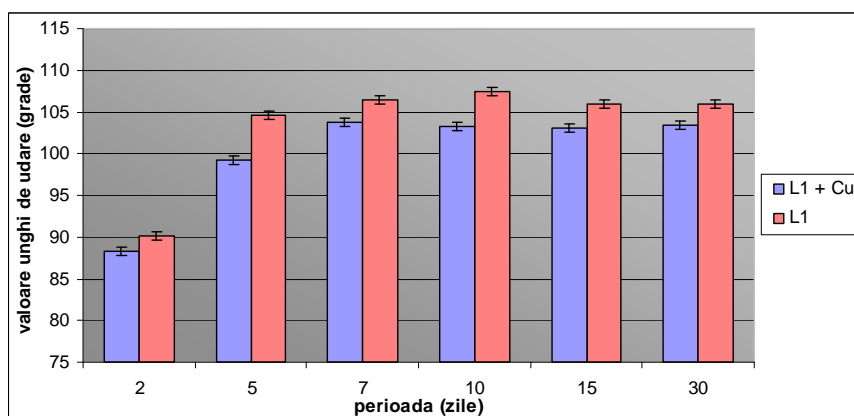


Figura 38. Variația unghiului de contact în comparație cu proba martor la 30 zile de la aplicarea tratamentului pe baza de L1.

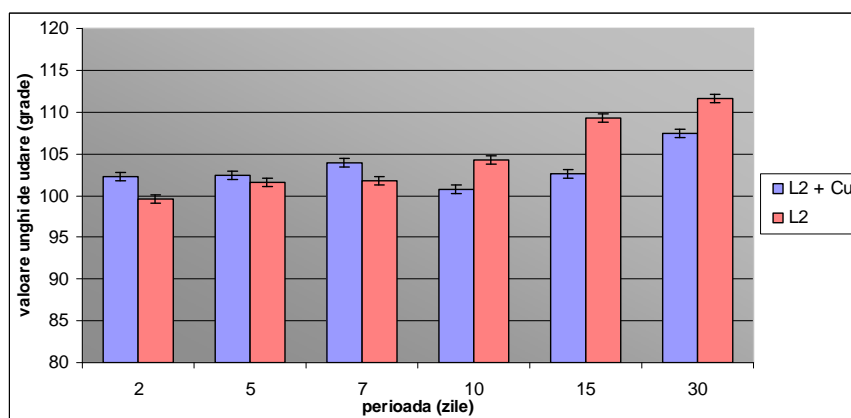
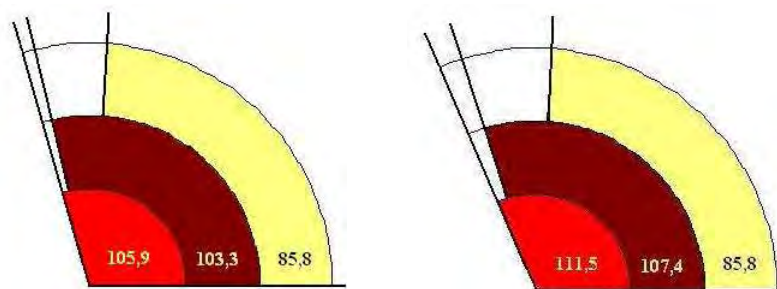


Figura 39. Variația unghiului de contact în comparație cu proba martor la 30 zile de la aplicarea tratamentului pe baza de L2.



galben = probe martor
 maro = probe tratate cu Cu²⁺ si L1
 rosu = probe tratate cu L1

galben = probe martor
 maro = probe tratate cu Cu²⁺ si L2
 rosu = probe tratate cu L2

Figura 40. Reprezentare grafică pentru variația unghiului de contact în cazul tratamentelor cu lignine nemodificate L1 și L2.

Pentru testarea efectului de hidrofobizare au fost folosite epruvetele de furnir tratate cu lignine nemodificate și modificate și cele tratate cu complecși ai cuprului cu lignine. Tratamentul cu apă (vapori sau în stare lichidă) și tratamentul alcalin crește gradul de hidrofilie al suprafeței fibrelor de celuloză (A. Pietak, et all, 2007). S-a observat că după aplicarea tratamentului, valoarea unghiului de udare se modifică de-a lungul unei perioade de câteva zile până la stabilizare. Datele din Figurile 38-43 permit analiza variației unghiului de contact în primele 30 de zile de la tratament. În cazul testării setului de epruvete tratate cu lignina L1 nemodificată sau în cazul formării *in situ* a complexului acesteia cu cupru (II) valorile unghiurilor de udare cresc semnificativ (cu aproximativ 15-17° în comparație cu valorile obținute la 2 zile după aplicarea tratamentului atât în cazul epruvetelor tratate cu Cu(II) + Lignină, cât și în cazul celor tratate cu lignină L1) în primele 5-7 zile, apoi se mențin la aproximativ aceleași valori ($\pm 3^\circ$). Acest fapt poate fi determinat de o variație datorată probabil uscării treptate de la suprafață în profunzime și necesitatea eliminării apei din sistem pentru „activarea” structurală a ligninei. Hârtia tratată cu (Cu+L1) prezintă o rezistență mai mare pentru dezvoltarea funghiilor, totuși, din punct de vedere al efectului de hidrofobizare lignina necomplexată (L1) manifestă proprietăți mai bune în comparație cu (Cu+L1).

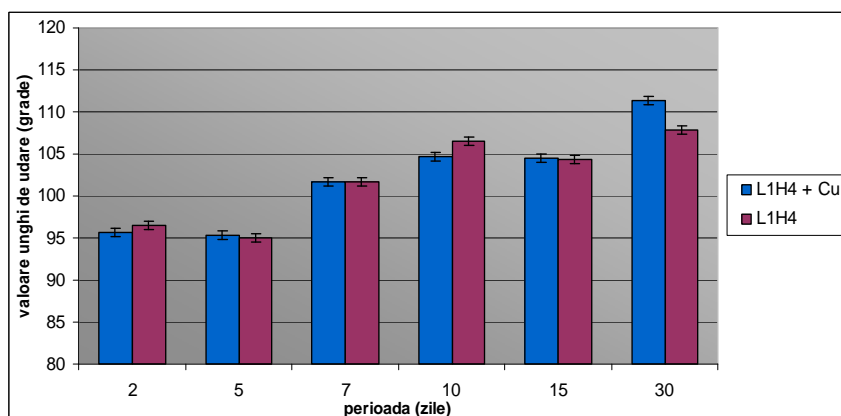


Figura 41. Variația unghiului de contact în comparație cu proba martor la 30 zile de la aplicarea tratamentului pe baza de lignină modificate L1H4.

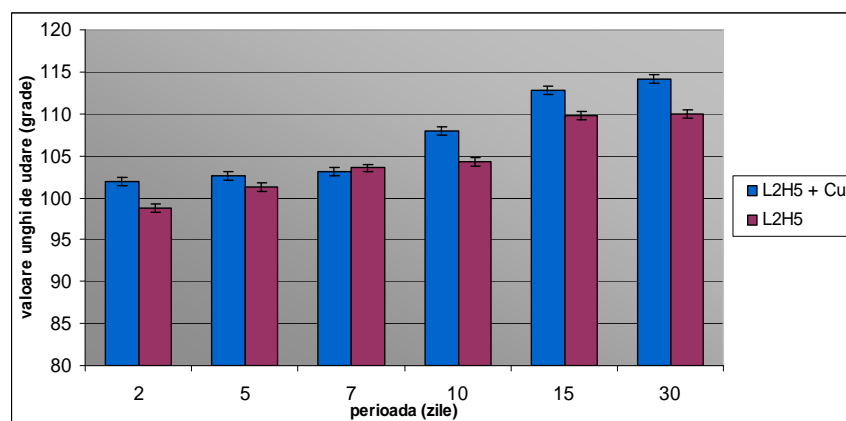


Figura 42. Variația unghiului de contact în comparație cu proba martor la 30 zile de la aplicarea tratamentului pe baza de lignină modificată L2H5.

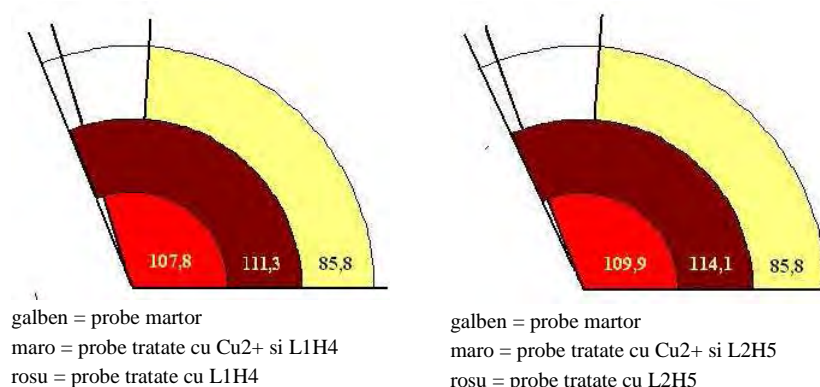


Figura 43. Reprezentare grafică pentru variația unghiului de contact în cazul tratamentelor cu lignine hidroximetilate L1H4 și L2H5.

Un efect asemănător se poate observa în cazul celui de-al doilea set de epruvete de furnir: tratamentul cu L2 contribuie la o creștere mai mare a unghiului de udare și implicit are efect hidrofobizant mai bun față de cazul probelor tratate cu $(\text{Cu}^{2+} + \text{L2})$.

În cazul primelor două seturi de epruvete de furnir (reprezentările grafice circulare din Figura 40) se observă trecerea de la o suprafață cu hidrofobicitate medie (unghi de contact $85,8^\circ$) la o suprafață hidrofobă în cazul combinațiilor complexe formate *in situ*:

- valoarea medie a unghiului de contact crește până la $103,3^\circ$ pentru probe de Furnir+ $\text{Cu}(\text{II})$ + Lignină L1;
- valoarea medie crește până la $107,4^\circ$ pentru probe de Furnir+ $\text{Cu}(\text{II})$ + Lignină L2.

Însă în cazul tratamentului cu lignine necomplexate unghiul de contact obținut este mai mare:

- $105,9^\circ$ pentru setul probe Furnir + Lignină L1;
- $111,5^\circ$ pentru setul probe Furnir + Lignină L2.

Valorile obținute în cazul tratamentelor cu lignine hidroximetilate sunt apropiate de cele înregistrate în cazul folosirii ligninelor nemodificate, însă atunci când se realizează complexii cu cupru ai ligninelor modificate, unghiul de contact înregistrează valori semnificativ mai mari (reprezentările grafice circulare din Figurile 43). Această observație ar putea fi explicată prin faptul că ligninele hidroximetilate ar putea forma legături specifice atât cu ionii de $\text{Cu}(\text{II})$, cât și cu grupările chimice din compoziția substratului, generând o structură favorabilă hidrofobizării.

Concluzii generale

Teza de doctorat „**Contribuții la studiul unor combinații complexe ale produselor naturale cu structură aromatică**” aduce noi elemente fundamentale și aplicative privind obținerea, caracterizarea și valorificarea combinațiilor complexe ale ligninelor provenite din plante anuale și flavonoidelor din coajă de molid. Pe baza rezultatelor teoretice și experimentale prezentate în lucrarea de doctorat, se pot desprinde următoarele concluzii:

- Interesul sporit pentru valorificarea complexă a biomasei vegetale, nevoia acută de elaborare și utilizare a unor produse în acord cu conceptul de chimie verde pornind de la materii prime regenerabile, biocompatibile cu mediul înconjurător și care prezintă un potențial deosebit datorită structurii specifice și funcțiilor remarcabile pe care le îndeplinesc în natură au constituit punctul de plecare pentru studierea și valorificarea unor compuși polifenolici (lignine din plante anuale și flavonoide din coajă de molid);
- Structura polifenolilor caracterizată prin prezența grupărilor fenolice și a inelelor aromatice, permite acestora să complexeze cu ionii metalici. Pentru formarea complexilor de tip polifenol-metal sunt necesare anumite condiții fizico-chimice, care au ca rezultat, de cele mai multe ori, un efect de îmbunătățire a proprietăților specifice ale ambilor parteneri. Principala aplicabilitate a complexării este reprezentată de biodisponibilitatea componentelor sistemului în natură, precum și activitatea antioxidantă accentuată a acestora, iar avantajul unui preț scăzut de obținere și de punere în aplicare pentru valorificare sub formă de combinații complexe ale polifenolilor justifică necesitatea studiilor în acest domeniu;
- Obținerea și caracterizarea unor combinații complexe ale compușilor naturali cu structură aromatică este destul de dificilă, în special datorită diferențelor structurale caracteristice. Însă, studierea acestor procese poate oferi o bază solidă pentru punerea în aplicare a proprietăților remarcabile ale acestora.
- Studiile experimentale prezentate în lucrare au avut la bază posibilitățile deosebite ale ligninei de a forma combinații complexe în procesul de adsorbție, aplicabilitatea realizării combinațiilor complexe ale ligninei cu ioni de cupru(II) *in situ* (pe substrat celulozic și lignocelulozic) și posibilitatea de sinteză și izolare a combinațiilor complexe ale flavonoidelor cu ioni metalici (Pb^{2+} , Cu^{2+}).
- Metodele de analiză utilizate în studiul experimental (AFM, SEM, FTIR, UV-VIS, TG și DTG, porozimetrie ș.a.) au permis obținerea unor rezultate relevante pentru explicarea structurilor rezultate prin complexare și investigarea proprietăților importante din punct de vedere practic (adsorbția ionilor metalici, regenerarea adsorbenților, crearea de sisteme adezive cu proprietăți specifice).
- Posibilitatea de interacțiune fizică și chimică (de tip solid-lichid) a ligninelor nemodificate și modificate prin hidroximetilare a fost studiată în detaliu prin procesele de adsorbție realizate pe șarje (sistem discontinuu). Studiile de adsorbție (influența parametrilor care intervin în proces, echilibrele de adsorbție și cinetica adsorbției) fiind completate de studii de desorbție (în mediu apos, cu sau fără ultrasunare), studii FTIR, porozimetrie și degradare termică. Rezultatele obținute la adsorbția și desorbția ionilor de cupru cu apa distilată (în absența sau prezența ultrasunetelor) dovedesc următoarele:

- Accesibilitatea materiei prime regenerabile (paie de grâu și iarbă Sarkanda) și prețul de cost scăzut al ligninelor separate din aceasta oferă o alternativă convenabilă din punct de vedere al costurilor comparativ cu metodele tradiționale de remediere și tehnologiile de decontaminare pentru tratamentul apelor uzate la scară largă, eficiența procesului de retenție fiind confirmată de studiile de adsorbție. Capacitatea de retenție relativ înaltă a ligninelor recomandă acești polimeri pentru utilizare în calitate de sorbenți eficienți pentru reținerea ionilor de cupru;

- Modificarea matricei polimerice naturale prin hidroximetilare a condus la obținerea unor compuși cu proprietăți chelatizante remarcabile; se înregistrează o mărire a capacității de adsorbție a derivaților sintetizați L1H4 comparativ cu L1 și L2H5 comparativ cu L2;

- Produsul L1H4-Cu(II) rezultat prin adsorbția cuprului(II) pe lignină se remarcă printr-o stabilitate accentuată în apă distilată, această stabilitate este afectată într-o mică măsură prin tratamentul cu apă și ultrasonare;

- Datorită proprietăților complexante ale ligninei nemodificate și modificate prin hidroximetilare, sistemul lignină – ioni de cupru poate fi util în domeniul protecției mediului înconjurător din două perspective:

- pe de o parte prezintă posibilitatea de a fi utilizat pentru reducerea poluării apelor și a solului cu ioni de cupru, atunci când concentrația ionului depășește limitele admise (devenind toxic) fără a fi necesară recuperarea metalului sau a adsorbentului datorită „eliberării” treptate a metalului în concentrații mici (netoxice) și posibilității de reintegrare a polimerului ligninic în circuitul natural;

- capacitatea complexantă (în special prin chelatare) a ligninei ireversibilă în anumite condiții dezvăluie posibilitatea utilizării polimerului pentru tratarea suprafețelor prin crearea unor combinații complexe *in situ*.

- Analiza FTIR a probelor de L1H4-Cu înainte și după desorbție în apă distilată cu ultrasonare confirmă participarea activă a grupărilor carbonilice și cetone și a grupărilor metoxi și hidroxi aromatice în procesele de complexare a ionilor de cupru.

Reactivitatea relativ înaltă și posibilitățile de complexare ale ligninei conferă acesteia un potențial deosebit pentru aplicare în sisteme adezive pentru tratarea suporturilor celulozice (hârtie) și lignocelulozice (furnir). Studiile experimentale prezentate în lucrare au condus la următoarele concluzii:

- Detaliile privind nanostructurarea polimerului ligninic au fost obținute în experimentele bazate pe utilizarea a două substraturi diferite: mică și substrat celulozic (hârtia de filtru). Metodele utilizate pentru depunerea și studiul nanostructurilor rezultate ale ligninei pe substrat sau a combinațiilor complexe generate *in situ* - pipetare cu centrifugare (spin-coating), pipetare (drop-casting), imersie (dip-coating) și dublă pensulare - influențează în mod semnificativ atât grosimea straturilor depuse sau autoasamblate, cât și proprietățile acestora în funcție de morfologia structurilor rezultate. Studiile AFM și SEM prezentate în lucrare demonstrează faptul că morfologia straturilor depuse se bazează pe structuri granulare ce respectă o aranjare bi- și tridimensională specifică.

- Eficiența tratamentelor pe bază de lignine variază în funcție de concentrația ligninei utilizate. Utilizarea tratamentelor pe bază de combinații complexe ale ligninei cu ioni de cupru conduc la

îmbunătățiri semnificative ale rezistențelor (la tracțiune și la plesnire) în cazul suporturilor de natură celulozică.

- Tratamentele pe bază de lignină și combinații complexe ale acesteia sunt avantajoase din punct de vedere al costului scăzut și al potențialului de regenerare a ligninei. De asemenea, nu prezintă toxicitate datorită originii sale naturale și prezenței cuprului în limite care permit retenția acestuia în stare complexată la nivelul substratului. Complecșii generați *in situ* prezintă proprietăți biocide, oferind posibilitatea utilizării în cazul substraturilor ce necesită o protecție împotriva acțiunii bacteriilor și fungilor;

- Tratamentele pe bază de lignină sau combinații complexe ale acesteia ar putea juca un rol important în obținerea unor hârtii cu rezistență sporită și relativ stabilă în procesul de îmbătrânire a hârtiei;

- Tratamentele pe bază de lignine (nemodificate sau modificate prin hidroximetilare) sau combinații complexe ale acesteia cu ioni de cupru(II) conferă proprietăți hidrofobe care variază în funcție de concentrația și tipul ligninei utilizate, de asemenea, complexarea *in situ* a ligninei poate ameliora proprietățile de suprafață. Îmbunătățirea acestora se datorează cel mai probabil nanostructurilor generate la suprafața fibrelor, iar efectul hidrofobizant este îmbunătățit cu trecerea timpului (la 30 de zile).

- Valorificarea cojii de molid, produs secundar care rezultă în cantități mari din diverse procese de fabricație din industrie, a fost propusă în lucrare pornind de la un conținut ridicat de substanțe polifenolice ale acesteia. Potențialul ridicat de complexare al acestor compuși și posibilitatea de decomplexare poate sta la baza separării unor compuși în vederea utilizării ulterioare. Studiile privind structura polifenolilor extrași din coajă de molid și a combinațiilor complexe ale acestora demonstrează implicarea grupărilor funcționale specifice flavonoidelor în formarea combinațiilor complexe cu ioni de Pb^{2+} și Cu^{2+} . Capacitatea de complexare poate deschide noi căi de valorificare a polifenolilor din coajă de molid.

Bibliografie

1. Acemioğlu B., Samil A., Alma M. H., Gundogan R., 2003. Copper(II) removal from aqueous solution by organosolv lignin and its recovery, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89(6), 1537–1541.
2. Antonsson S., Henriksson G., Johansson M., Lindström M. E., 2008. Low M_w -lignin fractions together with vegetable oils as available oligomers for novel paper-coating applications as hydrophobic barrier, *Ind. Crop. Prod.*, 27, 98–103.
3. Baer D. R., Burrows P. E., El-Azab A. A., 2003. Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology, *Prog. Org. Coat.*, 47(3), 342-356.
4. Baucher M., Monties B., Montagu M. V., Boerjan W., 1998. Biosynthesis and genetic engineering of lignin, *Cr. Rev. Plant Sci.*, 17(2), 125-197.
5. Baumberger S., Aguié-Béghin V., Douillard R., Lapiere C., Monties B., 1997. Properties of grass lignin layers at the air-water interface, *Ind. Crop. Prod.*, 6(3-4), 259–263.
6. Bhushan B., Jung Y. C., Koch K., 2009. Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 25(5), 3240-3248.
7. Boeriu C. G., Bravo D., Gosselink R. J., van Dam J. E., 2004. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, *Ind. Crop. Prod.*, 20(2), 205-218.
8. Brebu M., Vasile C., 2010. Thermal degradation of lignin—a review, *Cellul. Chem. Technol.*, 44(9), 353-363.
9. Carlsson G., 1996. Surface composition of wood pulp fibres, relevance to wettability, sorption and adhesion, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm.
10. Carrott P. J. M., Ribeiro Carrott M. M. L., 2007. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresour. Technol.*, 98(12), 2301–2312. (nu apare Suhas la citare)
11. Cazacu G., Popescu C.-M., Popa V. I., Singurel G., Vasile C., 2003. FT-IR spectroscopy for lignins characterization, *Studia Universitatis Babeş – Bolyai, Physica Special Issue*.
12. Căpraru A. M., Ungureanu E., Popa V. I., 2008. Studies on the interaction between birch veneer and compounds with biocide potential action, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(5), 525-530.
13. Căpraru A. M., Popa V. I., Măluțan T., Lisa G., 2009b. Contribution to the modification and characterization of different types of lignins, *Cellul. Chem. Technol.*, 43(9-10), 409-418.
14. Center E. J., MacIntosh R. M., 1945. Spectrophotometric determination of small amounts of copper using rubeanic acid, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17(4), 239-240.
15. Ciolacu F., Sisteme adezive pe bază de lignină și rășini furanice în Adezivi, *Materiale Compozite și Alte Aplicații pe bază de Lignină*, Editori Totolin M. I., Cazacu G., Editura PIM, 2010.
16. Cochrane E. L., Lu S., Gibb S. W., Villaescusa I., 2006. A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media, *J. Hazard. Mater.*, 137(1), 198–206.
17. Crist R. H., Martin J. R., Crist D. R., 2005. Use of a novel formulation of kraft lignin for toxic metal removal from process waters, *Sep. Sci. Technol.*, 39(7), 1535-1545.
18. Demirbas A., 2004. Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification, *J. Hazard. Mater.*, 109(1), 221-226.
19. Domínguez J. C., Oliet M., Alonso M. V., Gilarranz M. A., Rodríguez F., 2008. Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from *Eucalyptus globulus*, *Ind. Crop. Prod.*, 27(2), 150-156.
20. Dulman V., Cucu-Man S., Popa V. I., 2001. Sorption of Some Dyes by Spruce Wood Bark, *Journal of Balkan Ecology*, 5(1), 94-101.
21. Fardim P., Holmbom B., 2005. ToF-SIMS imaging: a valuable chemical microscopy technique for paper and paper coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 249(1), 393–407.
22. Febrianto J., Kosasih A. N., Sunarso J., Ju Y.-H., Indraswati N., Ismadji S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *J. Hazard. Mater.*, 162(2), 616–645.
23. Garcia-Valls R., Anglès N., Barba C., 2000. Lignin compounds for the complexation of metal ions with environmental impact, 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry; James & James Science Publishers Ltd, 1090-1092.
24. Ghaffar S. H., Fan M., 2014. Lignin in straw and its applications as an adhesive, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 48, 92-101.

25. Gradwell S. E., Renneckar S., Esker A. R., Heinze T., Gatenholm P., Vaca-Garcia C., Glasser W., 2004. Surface modification of cellulose fibers: towards wood composites by biomimetics, *C. R. Biol.*, 327(9), 945–953.
26. Guo X., Zhang S., Shan X-Q., 2008. Adsorption of metal ions on lignin, *J. Hazard. Mater.*, 151(1), 134–142.
27. Hamdaoui O., Djeribi R., Naffrechoux E., 2005. Desorption of metal ions from activated carbon in the presence of ultrasound, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(13), 4737-4744.
28. Hemingway R. W., 1998. Opportunities to use bark polyphenols in specialty chemical markets, *Residual Wood Proceeding*, Richmond, BC.
29. Koch K., Bhushan B., Barthlott W., 2009a. Multifunctional surface structures of plants: an inspiration for biomimetics, *Prog. Mater. Sci.*, 54(2), 137-178.
30. Koch K., Barthlott W., 2009b. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials, *Philos. Trans. R. Soc., Ser. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1893), 1487-1509.
31. Kumar U., Chandra S., 2011. Synthesis, spectral and antifungal studies of some coordination compounds of cobalt (II) and copper (II) of a novel 18-membered octaaza [N₈] tetradentate macrocyclic ligand, *Journal of Saudi Chemical Society*, 15, 187–193.
32. Laks P. E., McKaig P. A., Hemingway R. W., 1988. Flavonoid biocides: wood preservatives based on condensed tannins, *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 42(5), 299-306.
33. Maximova N., Österberg M., Laine J., Stenius P., 2004. The wetting properties and morphology of lignin adsorbed on cellulose fibres and mica, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 239(1), 65-75.
34. Măluțan T., Nicu R., Popa V. I., 2007. Contribution to the study of hydroxymethylation reaction of alkali lignin, *BioResources*, 3(1), 13-20.
35. Merdy P., Guillon E., Aplincourt M., Dumonceau J., Vezin H., 2002a. Copper sorption on a straw lignin: experiments and EPR characterization, *J. Colloid Interface Sci.*, 245(1), 24-31.
36. Micic M., Radotic K., Benitez I., Ruano M., Jeremic M., Moy V., Mabrouki M., Leblanc R. M., 2001a. Topographical characterization and surface force spectroscopy of the photochemical lignin model compound, *Biophys. Chem.*, 94(3), 257-263.
37. Micic M., Radotic K., Jeremic M., Leblanc R. M., 2003. Study of Self-Assembly of the Lignin Model Compound on Cellulose Model Substrate, *Macromol. Biosci.*, 3(2), 100-106.
38. Pasquini D., Balogh D. T., Antunes P. A., Constantino C. J. L., Curvelo A. A. S., Aroca, R. F., Oliveira Jr. O. N., O. 2002. Surface morphology and molecular organization of lignins in Langmuir-Blodgett films, *Langmuir*, 18(17), 6593 –6596.
39. Popa V. I., 1983. Tehnologii de valorificare a ligninei, *Institutul Politehnic Iași*, 11, 283.
40. Popa V. I., Măluțan T., Cazacu G., Totolin M., 2010. Identificarea de resurse și modalități de separare a produselor ligninice prin metode convenționale și neconvenționale, *Lignina, sursă de materii prime și energie*, de Cazacu G., Totolin M. I., Ed. PIM, 83, 151-153.
41. Šćiban M. B., Klačnja M. T., Antov M. G., 2011. Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin, *Ecol. Eng.*, 37(12), 2092-2095.
42. Shulga G., Vitolina S., Shakels V., Belkova L., Cazacu G., Vasile C., Nita, L., 2012. Lignin separated from the hydrolyzate of the hydrothermal treatment of birch wood and its surface properties, *Cellul. Chem. Technol.*, 46(5), 307-318.
43. Tejado A., Pena C., Labidi J., Echeverria J. M., Mondragon I., 2007. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis, *Bioresour. Technol.*, 98(8), 1655-1663.
44. Todorciuc T., 2006. Stadiul actual al cercetării privind reacțiile de complexare ale produselor cu structură aromatică, *Universitatea Gh.Asachi, Iași, Referat*.
45. Ungureanu E., Popa V. I., Todorciuc T., 2006. *The possibilities to use of using lignin in adhesive systems*, *Celuloză și Hârtie*, 55(4), 5-19.
46. Xue C. H., Jia S. T., Zhang J., Tian, L. Q., 2009. Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization, *Thin Solid Films*, 517(16), 4593-4598.
47. Zhang M., Resende F. L., Moutsoglou A., Raynie D. E., 2012. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 98, 65-71.

Lista lucrărilor publicate/în curs de publicare

A. Lucrări publicate în reviste ISI

1. Popa V. I., **Todorciuc T.**, Ungureanu E., 2007. Influence of transitional metal ions in adhesive systems based on lignins, furan resins and furfuryl alcohol, *Cellulose Chemistry and Technology*, **41**(4-6), 319-323.
2. Popa V. I., Ungureanu E., **Todorciuc T.**, 2007. On the interaction of lignins, furan resins and furfuryl alcohol in adhesive systems, *Cellulose Chemistry and Technology*, **41**(2-3), 119-123.
3. **Todorciuc T.**, Căpraru A.-M., Kratochvílová I., Popa V. I., 2009. Characterization of non-wood lignin and its hydroxymethylated derivatives by spectroscopy and self-assembling investigations, *Cellulose Chemistry and Technology*, **43**(9-10), 399-408.
4. Asandei D., Dulman V., **Todorciuc T.**, Bobu E., 2013. Equilibrium studies of the removal of Acid Green 9 dye from aqueous solutions by chitosan adsorbent: batch studies, *Cellulose Chemistry and Technology*, **47**(9/10), 799-807.
5. Sedlář J., Zitová B., Kopeček J., Flusser J., **Todorciuc T.**, Kratochvílová I., 2013. Automatic determination of the size of elliptical nanoparticles from AFM images, *Journal of nanoparticle research*, **15**(8), 1-10.
6. Sedlar, J., Zitová, B., Kopecek, J., Todorciuc, T., & Kratochvilova, I. (2011, May). Detection of elliptical particles in atomic force microscopy images. In *Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP), 2011 IEEE International Conference on* (pp. 1233-1236). IEEE.
7. **Todorciuc T.**, Bulgariu L., Popa V. I., 2014. Adsorption of Cu (II) from Aqueous Solution on Wheat Straw Lignin: Equilibrium and Kinetic Studies, *Cellulose Chemistry and Technology*, accepted for publication.

B. Lucrări publicate în reviste recunoscute CNCIS și volume ale manifestărilor științifice

1. Popa V. I., **Todorciuc T.**, 2004. Lignin complexes with metals, *Celuloză și Hârtie*, **53**(4), 40-47.
2. **Todorciuc T.**, Popa V. I., Maluțan T., Ungureanu E., 2006. The complexation of natural polyphenols with metal ions, The Fourth International Symposium "Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry", Brăila/România, September 5-7.
3. Mocanu C., Ciovică S., Măluțan T., **Todorciuc T.**, 2006. Homogeneous systems for cellulose functionalization - present and perspectives, Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry- 4-th International Symposium, Brăila, România, September 5-7,
4. Ungureanu E., Popa V. I., **Todorciuc T.**, 2006. *The possibilities of using lignin in adhesive systems*, *Celuloză și Hârtie*, **55**(4), 5-19.
5. Popa V. I., Ungureanu E., **Todorciuc T.**, 2007. The interaction of lignins, furan resins and furfuryl alcohol in adhesive systems", Ili Forum 8 – Rome, May 10-11-(12). **Publications given at the 8th International Lignin Forum of ILI of May 10-12, 2007 (official Ecobinders Dissemination Conference)**
6. Popa V. I., **Todorciuc T.**, Ungureanu E., 2007. The impact of transitional metal ions on the adhesive systems based on lignins furan resins and furfuryl alcohol, 8-th Forum ILI Roma, May 10-11-(12), 205-208.
7. **Todorciuc T.**, Popa V. I., Kratochvilova I., 2008. Monolayer analysis of unmodified and modified lignins by scanning probe microscopy, 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, *Proceedings*, Stockholm-Sweden, August 25-28, 442-444.
8. **Todorciuc T.**, Bulgariu L., Popa V. I., 2010. Operational conditions studies concerning complexation ability of wheat straw lignin for copper (II) ions, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Section Chemistry and Chemical Engineering*, **56**(1), 117-126, ISSN 0254-7104.
9. **Todorciuc T.**, Bulgariu L., Popa V. I., 2010. Comparative study on the adsorption of copper (II) from aqueous solutions using different types of non-wood lignins, The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, *Proceedings*, Iași – România, September 8-10, 36-40, ISBN 978-973-621-306-9.
10. **Todorciuc T.**, Bulgariu L., Popa V. I., 2010. Kinetic studies of interaction between copper and lignin, The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, *Proceedings*, Iași – România, September 8-10, 265-270, ISBN 978-973-621-306-9.
11. **Todorciuc T.**, Kratochvílová I., Popa V. I. 2010. Study of the interactions between lignin and different solid supports, 3rd International Conference "Advanced Composite Materials Engineering " COMAT, 27- 29 October, Brașov, România.

12. Sedlář J., Zivatová B., Kopeček J., **Todorciuc T.**, Kratochvílová I., 2011. Detection of elliptical particles in atomic force microscopy images, *International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing*, Prague, 1233-1236.
13. **Todorciuc T.**, Popa V. I., 2011. *Book Review THE NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY OF RENEWABLE BIOMATERIALS* Lucian A. Lucia and Orlando J. Rojas (Eds.) John Wiley and Sons, *Environmental Engineering and Management Journal*, **10**(3), 463-466.

C. Comunicări științifice, conferințe, simpozioane

a) Naționale

1. Popa V. I., **Todorciuc T.**, 2004. Lignin – metal complexes, Scientific seminar of Department of Natural and Synthetic Polymers.
2. Ungureanu E., Popa V. I., **Todorciuc T.**, 2006. Aspecte privind influența biodegradării deșeurilor polimerice asupra mediului înconjurător, Zilele Facultății de Inginerie Chimică, **prezentare PowerPoint** (EN Some aspects about polymeric waste biodegradation on the environment, Days of Chemical Engineering Faculty, January 18-19, Iași, România).
3. **Todorciuc T.**, Popa V. I., Mocanu C., 2007. Aspecte privind implicarea combinațiilor complexe ale produselor polifenolice în procesele metabolice, Zilele Facultății de Inginerie Chimică, 18 – 19 Ianuarie. **prezentare PowerPoint**
4. **Todorciuc T.**, Ungureanu E., Popa V. I., 2007. Studii privind capacitatea de complexare a grupelor funcționale ale flavonoidelor cu ioni metalici, Zilele Facultății de Inginerie Chimică, 18 – 19 Ianuarie. **prezentare PowerPoint**
5. **Todorciuc T.**, Popa V. I., Mocanu C., 2007. Some Aspects Concerning the Effects of Polyphenolic Complexes on Metabolic Reactions, Days of Chemical Engineering Faculty, ZFIC3, January 18-19, Iași, România **prezentare PowerPoint**
6. **Todorciuc T.**, Popa V.I., 2008. Scanning Probe Microscopy – a new possibility in characterization of thin lignin layers, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a V-a, „Materiale și procese inovative”, Iași, 19-21 noiembrie. **prezentare PowerPoint**
7. Todorciuc T., Bulgariu L., Popa V. I., 2009. Studiul condițiilor privind capacitatea de complexare a ionilor de cupru (II) folosind lignina din paie de grâu, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VI-a, „Noi frontiere în chimie și inginerie chimică” Iași, 18-20 noiembrie. **prezentare PowerPoint**

b) Internaționale

1. **Todorciuc T.**, Popa V. I., Maluțan T., Ungureanu E., 2006. The complexation of natural polyphenols with metal ions, The Fourth International Symposium “Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry”, Brăila / România, September 5-7. **prezentare**
2. Mocanu C., Ciovică S., Măluțan T., **Todorciuc T.**, 2006. Homogeneous Systems for Cellulose Functionalization- Present and Perspectives, Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry- 4-th International Symposium, September 5-7, Brăila, România. **Prezentare**
3. Popa V. I., Ungureanu E., **Todorciuc T.**, 2007. Some aspects concerning the interaction of lignins, furan resins and furfuryl alcohol in adhesive systems, 8-th Forum ILI Roma. **prezentare tip Poster**
4. **Todorciuc T.**, Popa V. I., 2007. Metal ion chelating activities of polyphenols extracted from spruce (*Picea abies*) bark, INCD ECOIND – International Symposium – SIMI 2007 “The Environment and Industry”, Bucharest, Oct. 25-27. **prezentare tip Poster**
5. Ungureanu E., Popa V. I., **Todorciuc T.**, 2007. Biocides systems based on natural products with applications in protecting the lignocellulose materials, The 7-th Romanian-Italian Seminar on Pulp and Paper, Iași, 6-8 sept. **prezentare PowerPoint**
6. **Todorciuc T.**, Popa V. I., Kratochvílová I., 2008. Monolayer Analysis of Unmodified and Modified Lignins by Scanning Probe Microscopy, 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Stockholm, Sweden, 25-28 August. **prezentare tip Poster**
7. **Todorciuc T.**, Kratochvílová I., Popa V. I. 2010. Study of the interactions between lignin and different solid supports, 3rd International Conference “Advanced Composite Materials Engineering “ COMAT, 27- 29 October, Brașov, România.
8. Sedlar J., Zitatová B., Kopeček J., **Todorciuc T.**, Kratochvílová I., 2011. Detection of elliptical particles in atomic force microscopy images, *Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP)*, International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing, Prague, 1233-1236.
9. Influence of transitional metal ions in the adhesive systems based on lignins, furan resins and furfuryl alcohol V.I.Popa, Tatiana Todorciuc and Elena Ungureanu
10. Tatiana Todorciuc, Elena Ungureanu, Valentin I.Popa, Adhesive systems based on lignin's complexes, 2007 **prezentare PowerPoint**