



ACADEMIA ROMÂNĂ
Școala de Studii Avansate a Academiei Române
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

NOI MATERIALE ECOLOGICE PE BAZĂ DE POLIMERI NATURALI

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT,
CS I Dr. Habil. Iuliana Spiridon

DOCTORAND,
Irina Pop (căs. Apostol)

Iași
2023

Mulțumiri

Doresc să mulțumesc tuturor celor care m-au susținut și încurajat pe parcursul acestei etape importante din viața mea.

În primul rând, doresc să îi mulțumesc doamnei Dr. Habil. Iuliana Spiridon pentru sprijinul oferit pe parcursul acestei călătorii. Colaborarea noastră a reprezentat pentru mine o sursă constantă de inspirație.

Sincere mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare, Dr. Narcis Anghel, Dr. Mirela Fernanda Zaltariov și Dr. Maria-Valentina Dinu pentru toate sugestiile constructive și suportul oferit în timpul stagiului doctoral.

Doresc să adresez alese mulțumiri referenților, Prof. Dr. Alexandra-Raluca Iordan, Prof. Dr. Teodor Măluțan și CS I Dr. Dan Roșu, pentru amabilitatea de a evalua conținutul tezei și pentru sugestiile oferite.

Mulțumesc colegilor din cadrul Laboratorului Polimeri Naturali, Materiale Bioactive și Biocompatibile și celor din Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași pentru sfaturi și colaborare.

Mulțumesc Academiei Române pentru suportul financiar acordat și conducerii Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași pentru oportunitatea de a mă dezvolta în cadrul unui mediu de înaltă ținută academică.

Cu recunoștință, aș dori să îmi exprim profundele mulțumiri părinților mei pentru sprijinul necondiționat oferit.

Nu în ultimul rând, doresc să îi mulțumesc soțului meu, Vlad, pentru răbdare, încredere și susținere.

Vă mulțumesc!

Cuprins

LISTĂ DE ABREVIERI

INTRODUCERE	1
-------------------	---

PARTEA I. DATE DIN LITERATURĂ

CAPITOLUL 1

MATERIALE PE BAZĂ DE POLIMERI NATURALI UTILIZATE ÎN PROCESELE DE REȚINERE A POLUANȚILOR DIN APELE REZIDUALE

1.1. Tipuri de poluanți și procese de reținere ale acestora.....	4
1.1.1. Evaluarea proceselor de adsorbție.....	6
1.1.1.1. Studiul cinetic.....	7
1.1.1.2. Studiul izotermelor de adsorbție la echilibru.....	9
1.1.1.3. Studiul termodinamic.....	11
1.2. Materiale utilizate în procesele de reținere a poluanților din ape.....	11
1.2.1. Xantanul. Structură și proprietăți.....	12
1.2.2. Lignina.....	14
1.2.2.1. Metode de extracție a ligninei.....	16
1.2.2.2. Reacții de modificare chimică a ligninei.....	18
1.2.2.3. Utilizarea ligninei și a derivaților săi în aplicații de mediu.....	20
1.3 Concluzii.....	21

CAPITOLUL 2

METODE ȘI TEHNICI DE CARACTERIZARE A SISTEMELOR STUDIAȚE

2.1. Spectroscopia IR.....	22
2.2. Spectroscopia UV–Vis.....	23
2.3. Difracția de raze X.....	23
2.4. Spectroscopia de fotoelectroni.....	24
2.5. Rezonanța magnetică nucleară.....	25
2.6. Microscopia electronică de baleiaj.....	25
2.7. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie.....	25
2.8. Difuzia dinamică a luminii.....	26
2.9. Proprietățile magnetice.....	27
2.10. Sorbția vaporilor de apă în regim dinamic.....	28
2.11. Rezistența la compresie.....	28

2.12. Densitatea și porozitatea.....	29
2.13. Gradul de umflare.....	29
2.14. Punctul de încărcare zero.....	30
2.15. Concluzii.....	30

PARTEA A II-A. CONTIBUȚII PERSONALE

CAPITOLUL 3

MATERIALE PE BAZĂ DE XANTAN ȘI FERITĂ. PROPRIETĂȚI ADSORBTIVE

3.1. Introducere.....	32
3.2. Obținerea materialelor.....	32
3.3. Caracterizarea materialelor.....	34
3.4. Teste de reținere a coloranților din ape.....	40
3.5. Concluzii.....	50

CAPITOLUL 4

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA HIBRIZILOR FERITĂ DE COBALT-LIGNINĂ

4.1. Introducere.....	51
4.2. Obținerea materialelor hibride.....	51
4.3. Caracterizarea hibrizilor.....	52
4.4. Concluzii.....	60

CAPITOLUL 5

MATERIALE PE BAZĂ DE XANTAN ȘI HIBRIZI FERITĂ-LIGNINĂ. PROPRIETĂȚI ADSORBTIVE

5.1. Introducere.....	61
5.2. Caracterizarea materialelor.....	61
5.3. Utilizarea materialelor obținute în vederea reținerii coloranților din ape reziduale.....	67
5.4. Concluzii.....	79

CAPITOLUL 6

REAȚIA DE ESTERIFICARE ENZIMATICĂ A LIGNINEI. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA COMPUȘILOR

6.1. Introducere.....	81
6.2. Reacția de esterificare enzimatică a ligninei.....	81
6.3. Caracterizarea esterilor de lignină.....	83
6.4. Concluzii.....	86

CAPITOLUL 7

MATERIALE CE CONȚIN ESTERI AI LIGNINEI. STUDII DE ADSORBȚIE ALE ULEIURILOR

7.1. Introducere.....	87
7.2. Obținerea materialelor ce conțin esteri ai ligninei.....	87
7.3. Caracterizarea materialelor obținute.....	88
7.4. Studiul materialelor obținute pentru reținerea unor uleiuri din ape.....	92
7.5. Studii de adsorbție ale uleiurilor degradate.....	94
7.6. Concluzii.....	104

CAPITOLUL 8

INFLUENȚA MONTMORILLONITULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ADSORBTIVE ALE MATERIALELOR CE CONȚIN ESTERI AI LIGNINEI

8.1. Introducere.....	106
8.2. Obținerea materialelor.....	106
8.3. Caracterizarea materialelor obținute.....	107
8.4. Studii de adsorbție ale uleiurilor	113
8.5. Concluzii.....	123
Concluzii generale.....	124
Diseminarea rezultatelor obținute în perioada stagiului doctoral.....	129
Bibliografie.....	132

LISTĂ DE ABREVIERI

Asp – acid aspartic; **BF** – fucsină bazică ; **CF** – ferită de cobalt; **CFLB** – hibrid ferită de cobalt – lignină Lignoboost; **CFLO** – hibrid ferită de cobalt – lignină organică; **CL** – montmorillonit; **DLS** – difuzia dinamică a luminii; **DMF** – dimetilformamidă; **DRX** – difracția de raze X; **DVS** – sorbția vaporilor de apă în regim dinamic; **ecuația BET** – ecuația Brunauer-Emmett-Teller; **EDX** – spectroscopie de energie cu dispersie de raze X; **FTIR** – spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier; **Glu** – acid glutamic; **LB** – lignina Lignoboost; **LBOL** – lignina Lignoboost esterificată cu acid oleic; **LBST** – lignina Lignoboost esterificată cu acid stearic; **MB** – albastru de metil; **Oh** – octaedric; **PFO** – modelul reacției de ordin pseudo I; **PSO** – modelul reacției de ordin pseudo II; **PZC** – punctul de încărcare zero; **RMN** – rezonanța magnetică nucleară; **SEM** – microscopie electronică de baleiaj; **Ser** – serină; **Th** – tetraedric; **UV-Vis** – ultraviolet/vizibil; **XG** – xantan; **XGAC** – xantan esterificat cu acid acrilic; **XPS** – spectroscopia de fotoelectroni.

INTRODUCERE

Poluarea apelor cu **coloranți organici** sau **uleiuri** este cauzată de eliberarea sau scurgerea deșeurilor provenite din activitatea desfășurată în cadrul industriei textile, alimentare, farmaceutice sau petrochimice. Prezența acestor poluanți în apele reziduale a perturbat întreg ecosistemul acvatic. Astfel, cercetătorii și-au pus problema „colectării” acestor deșeuri, prin intermediul unor metode prietenoase cu mediul. S-a ajuns la concluzia că utilizarea **materialelor cu proprietăți adsorbitive** reprezintă o soluție viabilă în rezolvarea acestor probleme.

Polimerii naturali, precum **lignina** sau **xantanul** reprezintă o alternativă promițătoare pentru obținerea de noi materiale adsorbitive. Aceștia prezintă o serie de avantaje (biocompatibilitate, cost scăzut, biodegradabilitate etc.) care ar putea contribui la ameliorarea calității vieții. **Lignina** a fost utilizată ca *sursă de noi materiale hibride cu structură de tip spinel*. De asemenea, *prin esterificare enzimatică - una dintre primele abordări de acest tip în chimia ligninei* - au fost sintetizați compuși cu proprietăți interesante, înglobați ulterior în matrici pe bază de xantan. **Xantanul** a fost esterificat prin reacția cu acid acrilic și esterul său, folosit ca matrice, a permis *dezvoltarea de noi materiale cu potențial aplicativ*.

Atingerea obiectivelor climatice și trecerea la circularitate prin folosirea unor materiale sustenabile reprezintă una din provocările societății actuale.

Teza de doctorat **„Noi materiale ecologice pe bază de polimeri naturali”** aduce contribuții originale în domeniul cercetărilor privind utilizarea polimerilor naturali în dezvoltarea de noi materiale ecologice prin folosirea unor metode prietenoase cu mediul.

Obiectivul general al tezei l-a constituit **utilizarea polimerilor naturali și a derivaților acestora pentru a dezvolta noi materiale cu proprietăți adsorbitive, în scopul de a trata apele reziduale**. Studiile realizate au avut la bază parcurgerea unor etape care au vizat **obținerea** de noi materiale, **caracterizarea** și **testarea** acestora în aplicații de mediu.

Cercetările din cadrul tezei de doctorat au urmărit îndeplinirea mai multor **obiective specifice**: **O1**. Realizarea reacțiilor de esterificare a xantanului și ligninei prin metode care să limiteze utilizarea solvenților cu impact nociv asupra mediului; **O2**. Propunerea unor mecanisme de reacție pentru esterificarea ligninei și a xantanului; **O3**. Sinteza feritei de cobalt și a hibrizilor ferită de cobalt–lignină în vederea înglobării acestora în matrici polimerice cu scopul de a îmbunătăți capacitatea de adsorbție a materialelor finale; **O4**.

Obținerea de noi materiale cu proprietăți adsorbitive și caracterizarea acestora printr-o serie de analize specifice (FTIR, DRX, XPS, PZC, DVS, DLS, SEM sau EDX); **O5**. Testarea proprietăților adsorbitive ale materialelor (identificarea capacității de adsorbție pentru coloranți anionici/cationici și uleiuri degradate) și realizarea studiilor cinetice, termodinamice și ale izotermelor la echilibru.

Teza este structurată în două părți:

Partea I prezintă stadiul actual al cercetărilor privind utilizarea materialelor cu proprietăți adsorbitive și principalele metode de caracterizare utilizate în experimentele ce fac obiectul tezei. Studiul de literatură cuprinde următoarele capitole:

Capitolul 1 este dedicat descrierii efectelor negative provocate de poluarea mediilor acvatice și a materialelor utilizate în procesele de adsorbție a poluanților. De asemenea, sunt prezentate succint procesele de adsorbție (studii cinetice, termodinamice și ale izotermelor la echilibru).

Capitolul 2 cuprinde o scurtă trecere în revistă a principalelor tehnici și a metodelor de analiză a compușilor/materialelor studiate pe parcursul tezei de doctorat.

Partea a II-a este organizată în 6 capitole și cuprinde rezultatele proprii obținute pe parcursul stagiului doctoral.

Capitolul 3 prezintă obținerea, caracterizarea și testarea proprietăților adsorbitive ale materialelor pe bază de xantan sau xantan esterificat și ferită de cobalt. Sunt descrise modul de preparare a materialelor și proprietățile adsorbitive ale acestora pentru coloranții anionici/cationici din ape.

Capitolul 4 este dedicat prezentării reacției de sinteză a hibrizilor ferită de cobalt–lignină. Aceștia au fost ulterior caracterizați în vederea determinării proprietăților fizico-chimice și identificării potențialului aplicativ.

În **Capitolul 5** este descrisă obținerea de noi materiale prin înglobarea hibrizilor ferită–lignină în matrici de xantan sau xantan esterificat. Sistemele obținute au fost caracterizate și testate pentru reținerea unor coloranți.

În **Capitolul 6** este pusă în evidență *reacția de esterificare enzimatică a ligninei Lignoboost cu doi acizi grași (acidul stearic și oleic), una din primele abordări de acest tip de esterificare în chimia ligninei*. Esterii obținuți au fost caracterizați în vederea confirmării modificărilor structurale.

Capitolul 7 prezintă sisteme care conțin esteri de lignină. Materialele au fost utilizate în studii de reținere a uleiurilor degradate din ape.

Capitolul 8 detaliază aspecte referitoare la influența montmorillonitului asupra proprietăților materialelor ce conțin esteri de lignină. Sistemele au fost caracterizate și testate în vederea adsorbției uleiurilor degradate din ape.

PARTEA A II-A. CONTIBUȚII PERSONALE

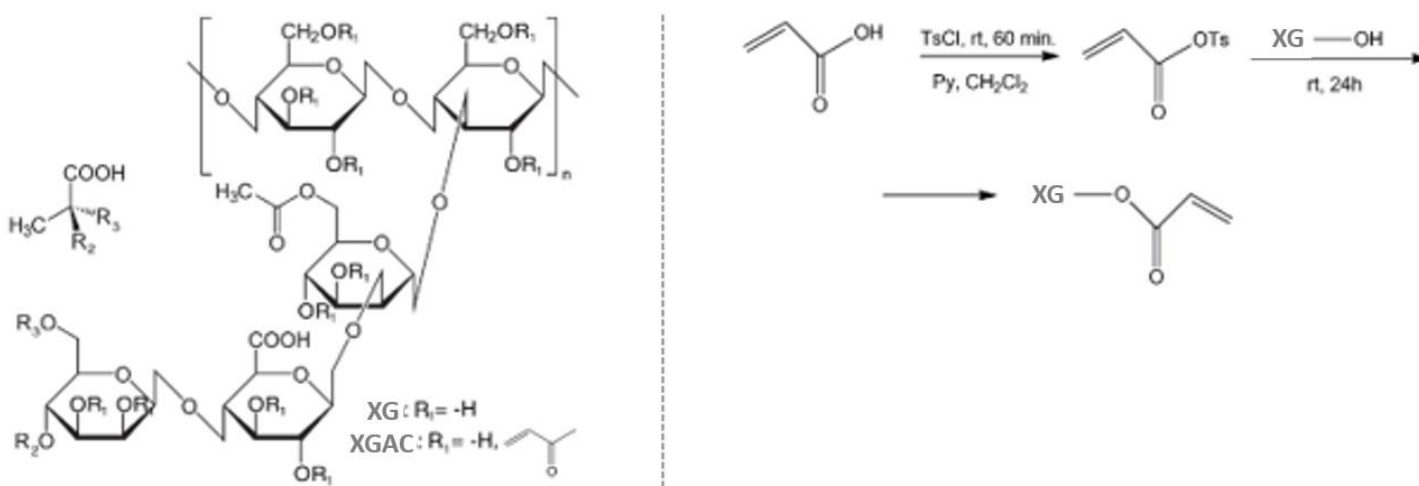
CAPITOLUL 3

MATERIALE PE BAZĂ DE XANTAN ȘI FERITĂ. PROPRIETĂȚI ADSORBTIVE

În acest capitol au fost prezentate noi materiale adsorbitive pe bază de XG, XGAC și CF.

3.1. Obținerea materialelor

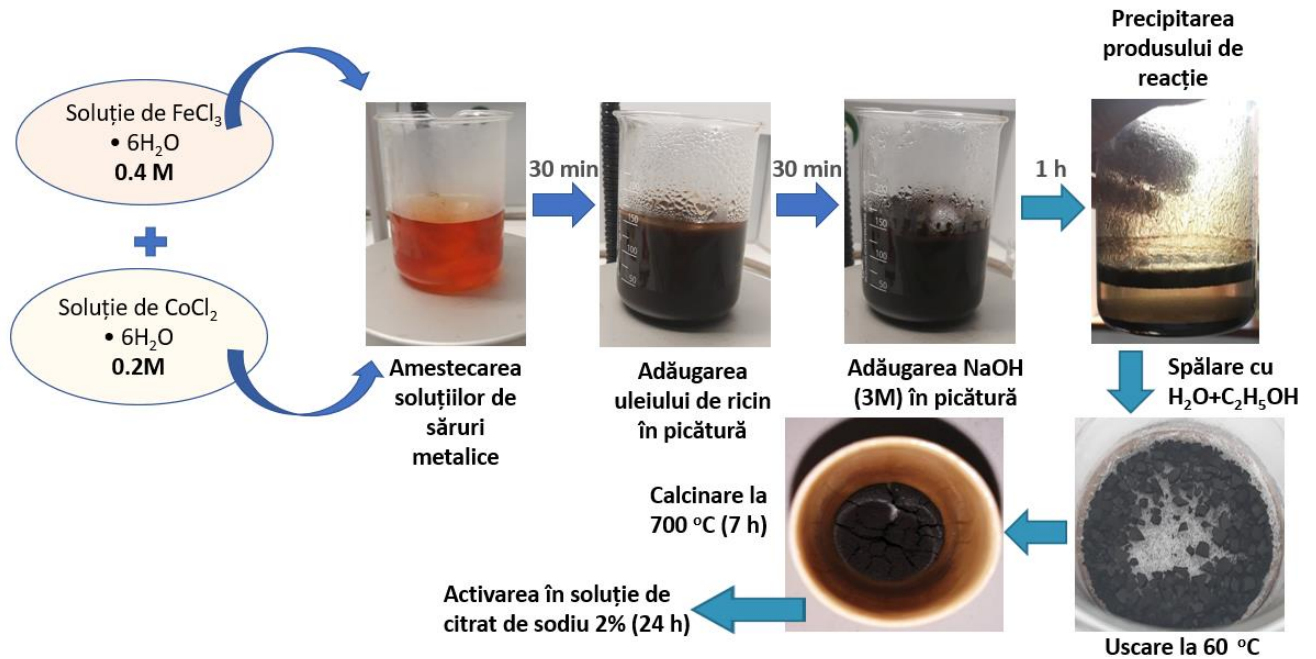
Reacția de esterificare a XG cu acid acrilic (**Schema 1**) s-a realizat în vederea diminuării caracterului său hidrofil. Amestecul de clorură de metilen, clorură de tosil, acid acrilic și piridină a fost ținut sub agitare continuă la reflux timp de 60 minute. Hidrocloritul piridinei ($\text{py} \cdot \text{HCl}$), rezultat ca produs secundar, a fost înlăturat prin filtrare. În următoarea etapă, XG a fost adăugat peste filtrat, iar amestecul a fost agitat timp de 24 ore la temperatura camerei. Produsul rezultat (XGAC) a fost separat prin filtrare la vid, spălat cu clorură de metilen și etanol și uscat la temperatura camerei ([Anghel și colab., 2021](#)).



Schema 1. Diferențe structurale dintre molecula de XG și cea de XGAC; etapele reacției de esterificare a XG cu acid acrilic

CF a fost obținută prin metoda co-precipitării, conform etapelor prezentate în **Schema 2**.

Obținerea materialelor adsorbitive sub formă de filme (XGCF și XGACCF) s-a realizat prin înglobarea CF în soluții de XG și XGAC 0,5%. Amestecurile au fost turnate în vase Petri și uscate la temperatura de 60 °C.



Schema 2. Reprezentarea schematică pentru obținerea CF prin metoda co-precipitării

3.2. Caracterizarea materialelor

Spectroscopie ^1H -RMN

În **Figura 1** sunt prezentate spectrele ^1H -RMN pentru XG, respectiv XGAC.

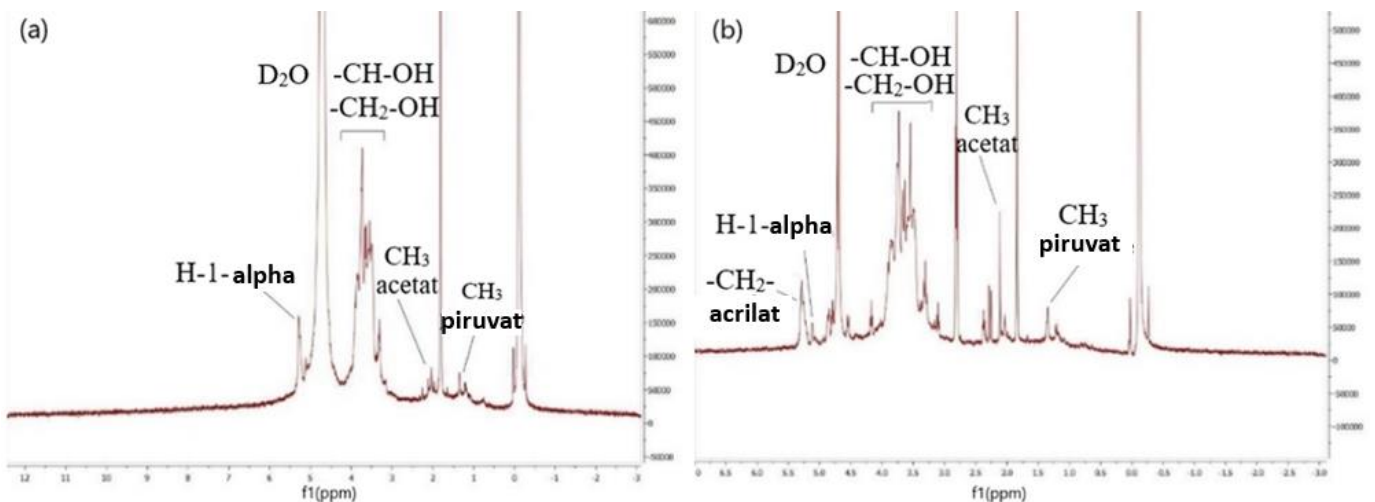


Figura 1. Spectrele ^1H -RMN pentru (a) XG și (b) XGAC

Succesul modificării chimice a XG este confirmat de spectrul ^1H -RMN al XGAC, prin apariția unui semnal la 5,5 ppm, caracteristic protonilor beta din gruparea acrilică (Anghel și colab., 2021). Introducerea unei noi grupări esterice în structura XG a fost confirmată și prin spectroscopie FTIR. Spectrele (Figura 2) au evidențiat intensificarea benzii de absorbție de la 1720 cm^{-1} (corespunzătoare grupării carbonil), iar semnalele de la 1488 cm^{-1} și 919 cm^{-1} confirmă prezența dublei legături C=C (Anghel și colab., 2021).

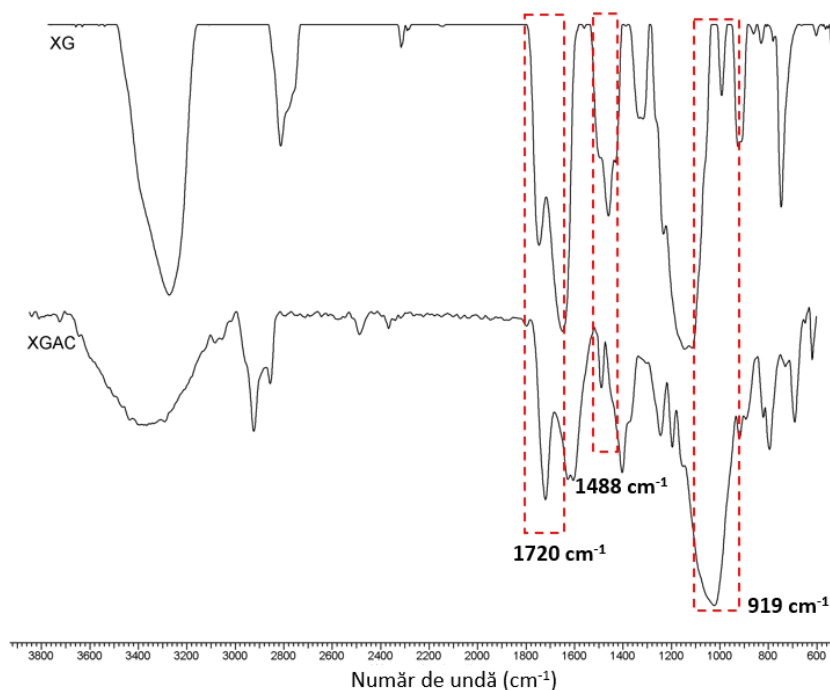


Figura 2. Spectrele FTIR pentru XG și XGAC

Materialele au fost caracterizate prin DRX, care a confirmat prezența feritei în matricile polimerice. Imaginile SEM au evidențiat faptul că particulele de ferită se prezintă sub formă de agregate mezoporoase polidisperse. XG și XGAC apar ca materiale omogene, în timp ce imaginile XGCF și XGACCF evidențiază prezența particulelor anorganice dispersate în matricea polimerică.

Capacitatea de sorbție a vaporilor de apă

Analiza DVS indică o scădere a suprafeței specifice cu aproximativ 40% a XGCF și XGACCF (Tabelul 1) în comparație cu cea a materialelor XG și XGAC. Acest rezultat poate fi pus pe seama compactării structurale care are loc prin intermediul legăturilor electrostatice.

Tabelul 1. Parametrii determinați prin intermediul tehnicii DVS

Proba	Capacitatea de sorbție, % d.b.	Aria suprafeței specifice, m ² ×g ⁻¹	Cantitatea vaporilor de apă reținută în monostrat, g×g ⁻¹
XG	47,78	415,8	0,118
XGCF	44,06	299,5	0,085
XGAC	49,22	498,3	0,141
XGACCF	42,31	278,2	0,079
CF	1,17	0,106	3×10 ⁻⁴

3.3. Teste de reținere a coloranților din ape

S-a investigat reținerea MB și BF din soluții apoase.

Pentru fiecare soluție de colorant, adsorbția este eficientă în primele aproximativ 50 min (**Figurile 3 și 4**). XGACCF prezintă cea mai mare valoare pentru q_t (mg/g) la reținerea BF (63,35 mg/g). Pentru adsorbția MB, cea mai mare valoare pentru q_t (mg/g) se înregistrează la utilizarea XGCF (65,84 mg/g) ([Spiridon și colab., 2022](#)).

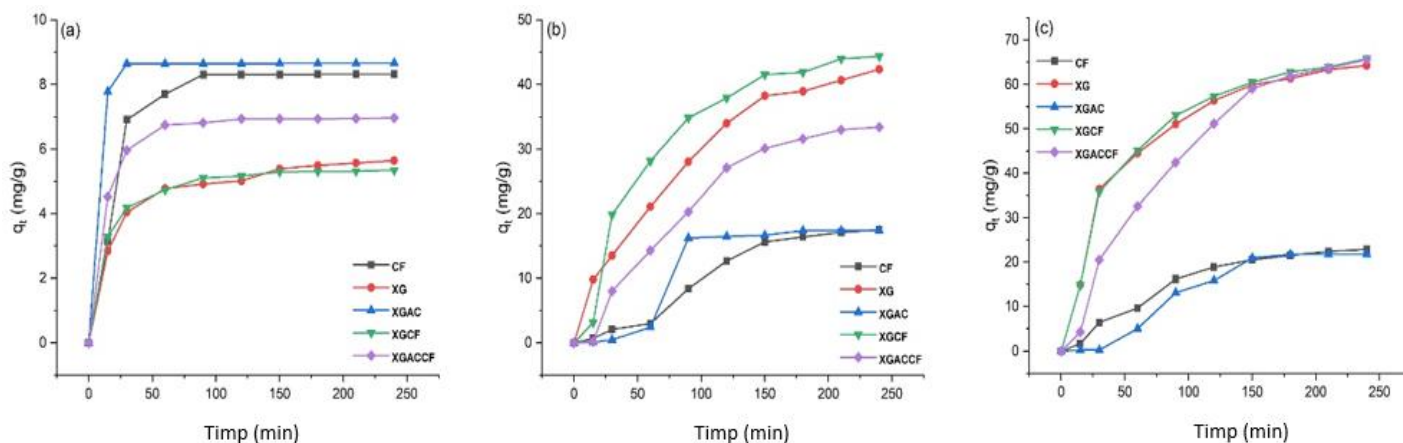


Figura 3. Influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție a MB de diferite concentrații: (a) 10 mg/L, (b) 50 mg/L și (c) 70 mg/L

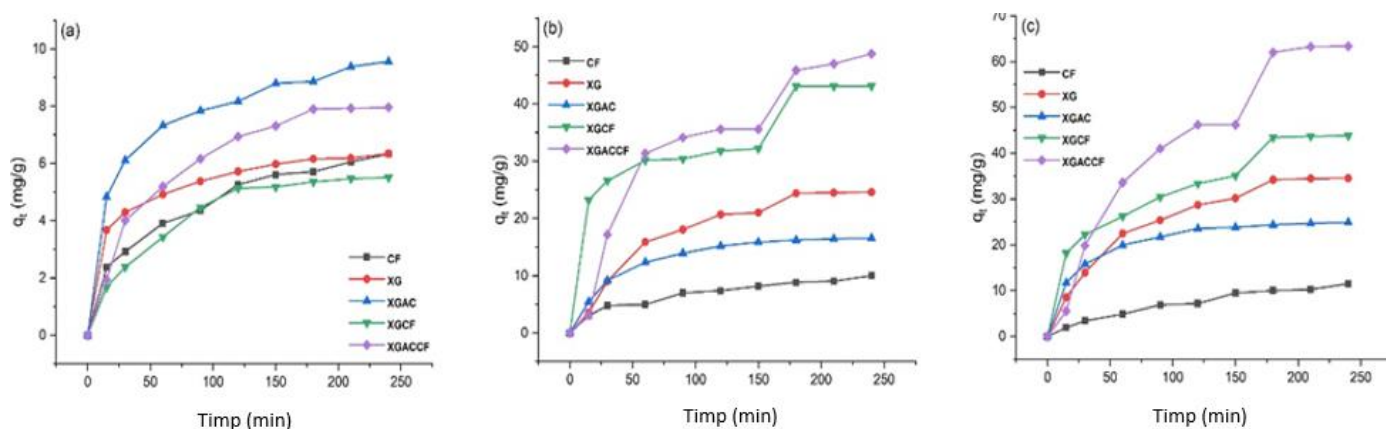


Figura 4. Influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție a BF de diferite concentrații: (a) 10 mg/L, (b) 50 mg/L și (c) 70 mg/L

Studiul cinetic

Datele experimentale au fost analizate cu ajutorul a trei modele cinetice: PFO, PSO și Elovich. Valoarea lui R^2 determinată din modelul PSO ($R^2 > 0,9384$) pentru adsorbția BF este mai mare decât cea obținută în cazul modelului PFO ($R^2 > 0,7597$). Literatura de specialitate sugerează un schimb de electroni între grupările din molecula colorantului și cele din structura materialului polimeric (Tian și colab., 2020; Wei și colab., 2021). R^2 determinat din modelul PFO, în cazul adsorbției MB, prezintă valori cuprinse în intervalul 0,8467 – 0,9944. Corelarea cu acest model cinetic evidențiază natura fizică a procesului de adsorbție (Chandarana și colab., 2021).

Studiul izotermelor de adsorbție

Datele experimentale au fost evaluate cu ajutorul modelelor Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin și Jovanović. Echilibrul de adsorbție al MB și BF pe CF și XGAC este cel mai bine descris de modelul Langmuir (R^2 prezintă valori între 0,9260 și 0,9884) (Bendini și colab., 2007). În aceste cazuri, suprafețele materialelor CF și XGAC sunt acoperite cu un strat de molecule de colorant. Echilibrul de adsorbție al coloranților pe materialele XG, XGCF și XGACCF este descris cu ajutorul modelului Dubinin-Radushkevich. R^2 este cuprins între 0,9124 și 0,9996, iar $q_{\max D-R}$ prezintă valori apropiate maximului capacității de adsorbție determinat experimental. Rezultatele sugerează faptul că procesul este corelat cu umplerea volumului microporilor (Hu și colab., 2019).

Studiul termodinamic

Efectul temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor a fost investigat la 25, 35 și 45 °C pentru soluțiile de coloranți de concentrație 10 mg/L. În **Figura 5** se regăsesc reprezentările grafice ale ecuației de tip Van't Hoff obținută utilizând datele experimentale.

Conform rezultatelor obținute s-a evidențiat faptul că procesul de adsorbție a coloranților este exoterm (Wang și colab., 2020).

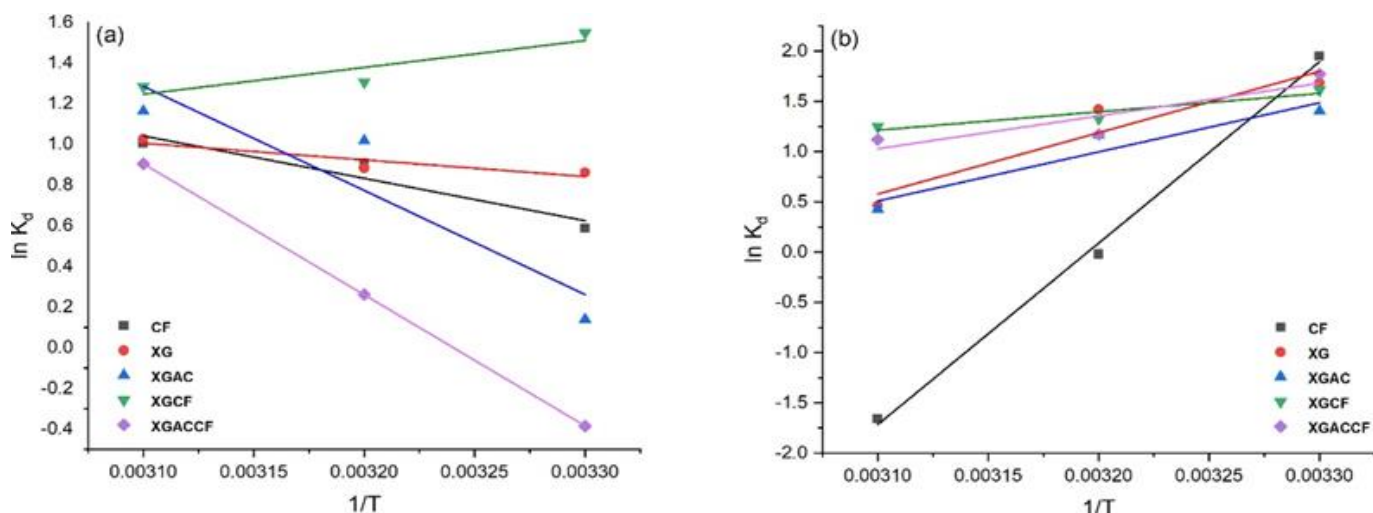


Figura 5. Reprezentarea grafică a ecuației de tip Van't Hoff pentru adsorbția (a) MB și (b) BF

CAPITOLUL 4

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA HIBRIZILOR FERITĂ DE COBALT-LIGNINĂ

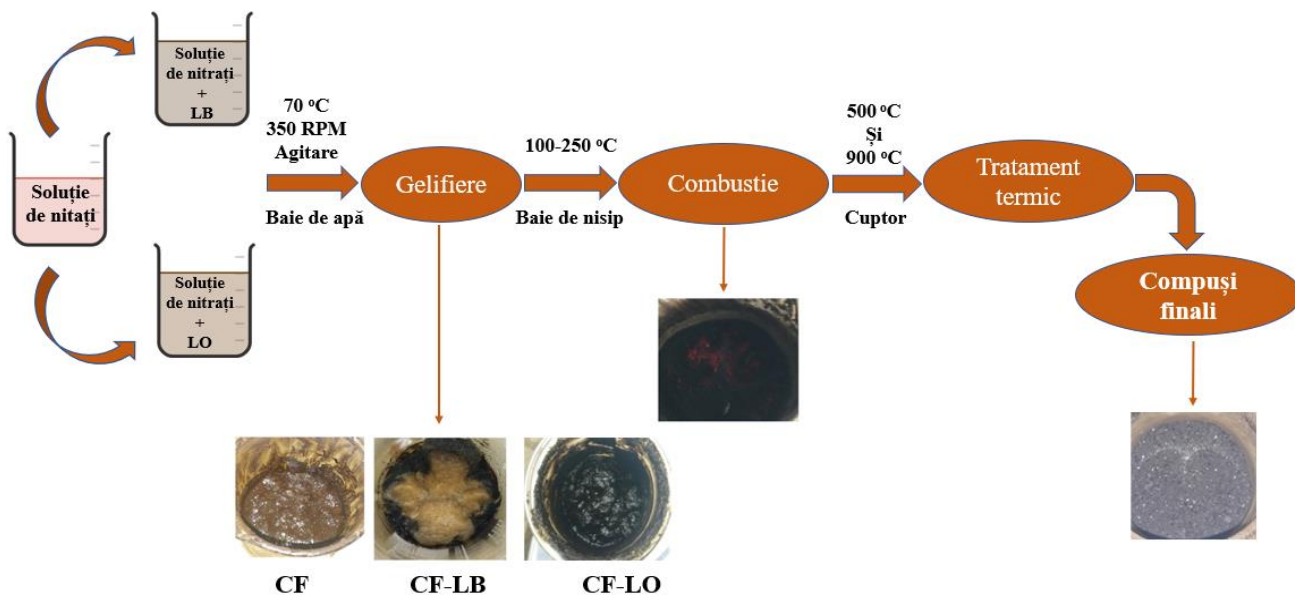
În cadrul acestui studiu, lignina a fost utilizată ca sursă de noi materiale hibride. Compușii au fost obținuți prin intermediul unei metode necostisitoare și prietenoasă cu mediul.

4.1. Obținerea materialelor hibride

Hibrizii CF-lignină au fost obținuți prin metoda sol-gel, conform **Schemei 3**.

LO și LB au înlocuit agenții de combustie-complexare utilizați în mod uzual (precum acidul citric sau glicina). În acest mod a fost valorificată lignina, considerată deșeu a industriei de celuloză. Nitratul de fier ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) și nitratul de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) au fost utilizați ca sursă de cationi.

Probele au fost notate în funcție de agentul de complexare-combustie utilizat și de temperatură, astfel: CF-LB500, CF-LB900, CF-LO500, CF-LO900.



Schema 3. Schema pentru obținerea materialelor hibride CF–lignină

4.2. Caracterizarea hibrizilor

Spectroscopia IR

Spectrele FTIR ale hibrizilor și ale ligninelor utilizate ca agenți de complexare–combustie (**Figura 6**) confirmă obținerea hibrizilor CF–lignină.

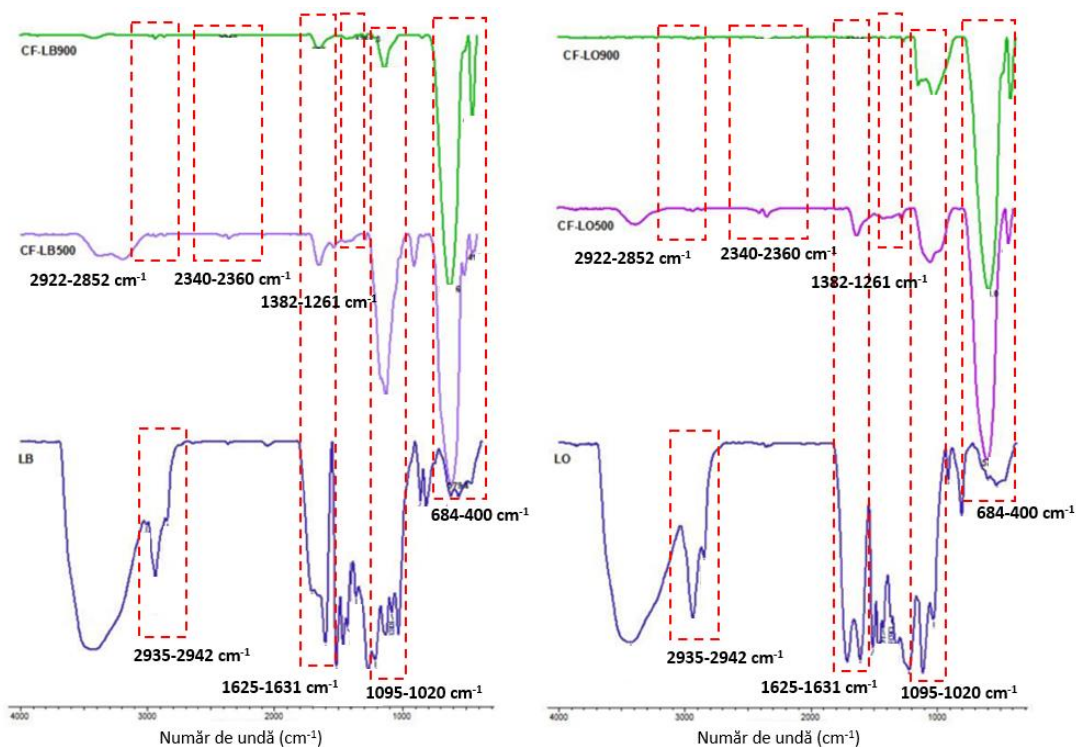


Figura 6. Spectrele FTIR ale hibrizilor CF–lignină

Benzile de absorbție din intervalul $684\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sunt caracteristice vibrațiilor de întindere ale legăturilor $\text{Co(II)}\text{--O}^{2-}$ și $\text{Fe(III)}\text{--O}^{2-}$ din spațiile Oh și Th. Se remarcă semnalul de la 1382 cm^{-1} , specific vibrațiilor de întindere ale legăturii C–H din grupările metilice alifactice, precum și cel din regiunea 1261 cm^{-1} , specific unității guaiacil din lignină. Picurile de la 1095 și 1020 cm^{-1} specifice vibrațiilor legăturii C–H aromatice din unitățile siringil și legăturilor C–O ale grupărilor alcoolice secundare, respectiv eterice (Damacena și colab., 2019) evidențiază de asemenea prezența componentei organice (lignina) în materialele analizate.

Cristalinitatea hibrizilor

Difractogramele hibrizilor sunt prezentate în **Figura 7**.

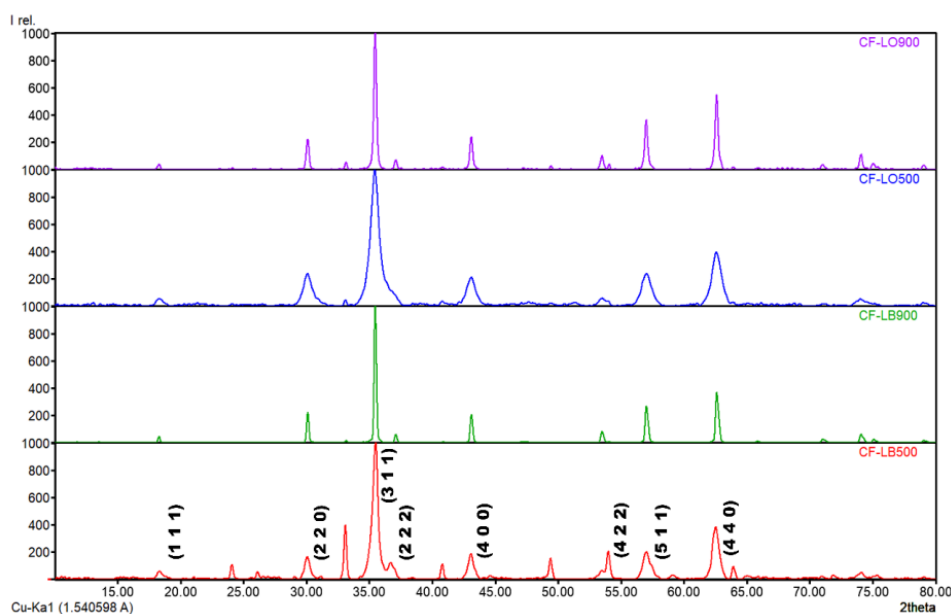


Figura 7. Difractogramele hibrizilor CF–lignină

Planele de difracție (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) la valori ale unghiului 2θ de $30,08^\circ$; $35,43^\circ$; $37,05^\circ$; $43,05^\circ$; $53,44^\circ$; $56,9^\circ$; respectiv $62,58^\circ$ confirmă faptul că materialele sintetizate au la bază CF cu structură de tip spinel. În comparație cu hibrizii obținuți la $500\text{ }^\circ\text{C}$, cei tratați termic la $900\text{ }^\circ\text{C}$ prezintă picuri mult mai ascuțite și înguste, fapt ce demonstrează creșterea cristalinității ca rezultat al aranjării atomilor odată cu creșterea temperaturii de calcinare.

Spectroscopia de fotoelectroni

Spectrele XPS corespunzătoare materialelor hibride sunt prezentate în **Figura 8**.

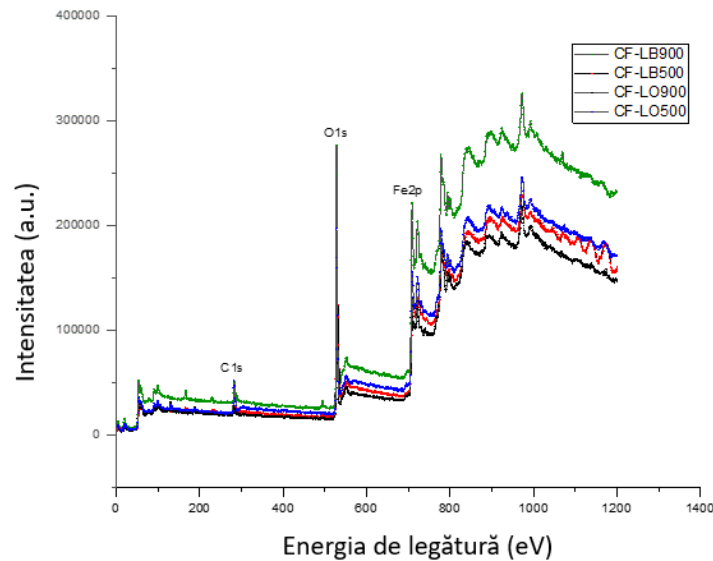


Figura 8. Spectrele XPS corespunzătoare hibridilor CF–lignină

Se disting semnale de fotoionizare pentru Co 2p, Fe 2p, O 1s respectiv C 1s la energiile localizate la 780,1 eV; 710,7 eV; 529,8 eV și 284,7 eV, dovada formării hibridilor CF–lignină. Semnalul de la 284,7 eV (corespunzător C 1s) este relativ intens și demonstrează prezența carbonului în toate materialele.

Distribuția particulelor

Toate suspensiile care conțin particulele analizate sunt relativ monodisperse (**Figura 9**). CF–LO900 prezintă valoarea 1,000 a indicelui de polidispersitate, în timp ce CF–LO500 are valoare mai scăzută (0,539). Hibridii CF–LB900 și CF–LB500 prezintă valori apropiate cu cele menționate anterior (0,968, respectiv 0,598). Se remarcă creșterea indicelui de polidispersitate cu ridicarea temperaturii de calcinare.

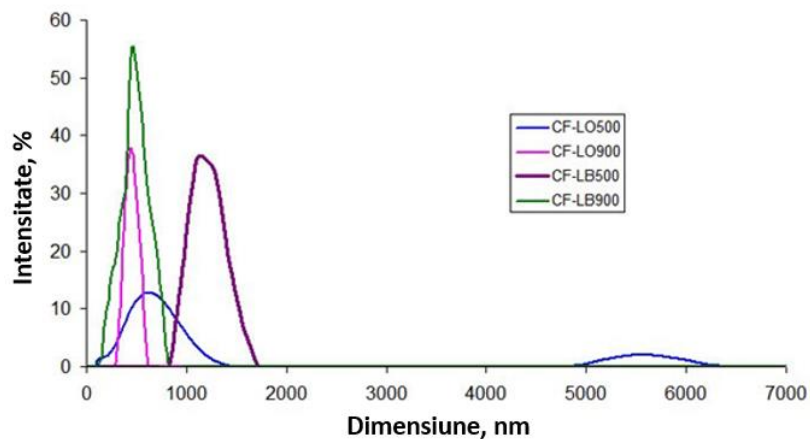


Figura 9. Distribuția particulelor pentru hibridii CF–lignină

CAPITOLUL 5

MATERIALE PE BAZĂ DE XANTAN ȘI HIBRIZI FERITĂ– LIGNINĂ. PROPRIETĂȚI ADSORBTIVE

Rezultatele obținute în studiile anterioare au condus la ideea de a dezvolta materiale pe bază de XG sau XGAC și hibrizi CF–lignină, care să fie utilizate la reținerea coloranților MB și BF din apele reziduale. Aceste materialele s-au obținut prin înglobarea hibrizilor obținuți la 500 °C în soluții de XG și XGAC 0,5%. Alegerea hibrizilor este justificată de suprafață specifică mare și de capacitatea de sorbție superioară celor obținuți la 900 °C. Materialele au fost notate în funcție de matricea polimerică și de hibridul introdus în aceasta, astfel: XG/CFLB, XG/CFLO, XGAC/CFLB, XGAC/CFLO.

5.1. Caracterizarea materialelor

Capacitatea de sorbție a vaporilor de apă

Datele prezentate în **Tabelul 2** relevă că natura matricei polimerice influențează capacitatea de sorbție a apei. Materialele pe bază de XGAC au capacitatea de sorbție mai redusă în comparație cu cea a materialelor ce conțin XG. Acest comportament se explică prin faptul că XGAC devine mai hidrofob întrucât lanțurile laterale ale macromoleculei s-au lungit, formând numeroase legături secundare intra- sau intermoleculare.

Tabelul 2. Parametrii DVS determinați pentru materialele studiate

Proba	Capacitatea de sorbție, % d.b.	Aria suprafeței specifice, m ² /g	Cantitatea vaporilor de apă reținută în monostrat, g/g
XG/CFLB	45,70	273,5	0,078
XGAC/CFLB	39,60	253,4	0,072
XG/CFLO	47,80	297,4	0,084
XGAC/CFLO	42,60	301,4	0,085

Punctul de încărcare zero

Tabelul 3 prezintă valorile PZC pentru materialele studiate. pH-ul soluțiilor de coloranți nu a fost ajustat, acesta având valori cuprinse între 6,0–6,5. CFLO și XG/CFLB au $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, prin urmare acestea sunt potrivite pentru adsorbția colorantului MB (anionic).

Materialele CFLB, XG/CFLO, XGAC/CFLB și XGAC/CFLO prezintă $pH \geq pH_{PZC}$, ceea ce sugerează capacitatea de a adsorbi preponderent colorantul BF (cationic).

Tabelul 3. Valorile PZC ale materialelor pe bază de XG și hibrizi CF–lignină

Material	PZC
CFLB	5,80
CFLO	7,00
XG/CFLB	7,80
XG/CFLO	6,10
XGAC/CFLB	6,25
XGAC/CFLO	6,05

5.2. Utilizarea materialelor obținute în vederea reținerii coloranților din apele reziduale

Testele de adsorbție s-au realizat pe soluții colorate de MB și BF de concentrație 15, 50 și 70 mg/L. CFLB, CFLO și XG/CFLO au reținut cele mai mari cantități de colorant MB (44,73; 37,54 respectiv 24,54 mg/g). XG/CFLO, XG/CFLB și XGAC/CFLO au demonstrat cea mai bună capacitate de adsorbție a colorantului BF (36,23; 33,33 și 31,34 mg/g).

Studiul cinetic

Datele experimentale au fost corelate cu trei modele diferite (PFO, PSO și Elovich). Valorile lui R^2 cuprinse între 0,931 și 1,000 dovedesc faptul că procesul de adsorbție are loc conform modelului PSO. De asemenea, valorile lui q_e (cal) sunt aproape egale cu cele experimentale. Datele din literatura de specialitate sugerează stabilirea unor interacțiuni care implică schimb de electroni între grupările din structura moleculelor de coloranți și cele ale materialelor (Wei și colab., 2021). Pentru majoritatea sistemelor se observă o scădere a valorii constantei de viteză k_2 odată cu creșterea concentrației de la 15 la 70 mg/L. Aceste rezultate se atribuie intensificării competiției moleculelor de colorant pentru locurile de pe suprafața materialelor.

Studiul izotermelor de adsorbție

Rezultatele au fost evaluate cu ajutorul modelelor Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin și Jovanović. Pentru adsorbția MB, rezultatele experimentale obținute pentru CFLB, CFLO, XG/CFLB, XG/CFLO și XGAC/CFLB se corelează cu modelul Langmuir (R^2 are valori cuprinse între 0,845 și 1,000). Valorile pentru q_{max} (mg/g)

determinate în baza modelului Langmuir (47,89; 35,77; 10,76; 24,80 și 20,53 mg/g) sunt apropiate de valorile experimentale (44,73; 37,54; 9,58; 24,54 și 17,15 mg/g). În cazul materialului XGAC/CFLO, datele experimentale pentru adsorbția MB se corelează cu modelul Jovanović ($R^2 = 0,963$). Conform acestuia, colorantul se depune în monostrat pe material (Ramadoss și colab., 2019). Valoarea q_{max} determinată experimental (8,60 mg/g) este apropiată de cea obținută în mod teoretic (8,69 mg/g). Adsorbția colorantului BF pe XG/CFLB, XG/CFLO, XGAC/CFLB și XGAC/CFLO se corelează cu modelul Dubinin-Radushkevich (R^2 prezintă valori cuprinse între 0,942 și 0,997), care presupune depunerea moleculelor de colorant în întreg volumul microporilor. Rezultatele obținute în cadrul testelor realizate pe materialele CFLB și CFLO se corelează cu modelul Jovanović.

Reutilizarea hibrizilor CF–lignină

Pe lângă buna capacitate de a adsorbi moleculele de coloranți, materialele hibride CF–lignină prezintă avantajul de a putea fi reutilizate. Ambii hibrizi păstrează aproximativ aceeași capacitate de adsorbție a colorantului MB (Figura 10). Procesul de reținere al coloranților este mai scurt atunci când se utilizează materialele hibride, starea de echilibru fiind atinsă după aproximativ 20 minute. *Materialele care conțin CFLB și CFLO pot fi înlăturate cu ușurință din soluțiile apoase.*

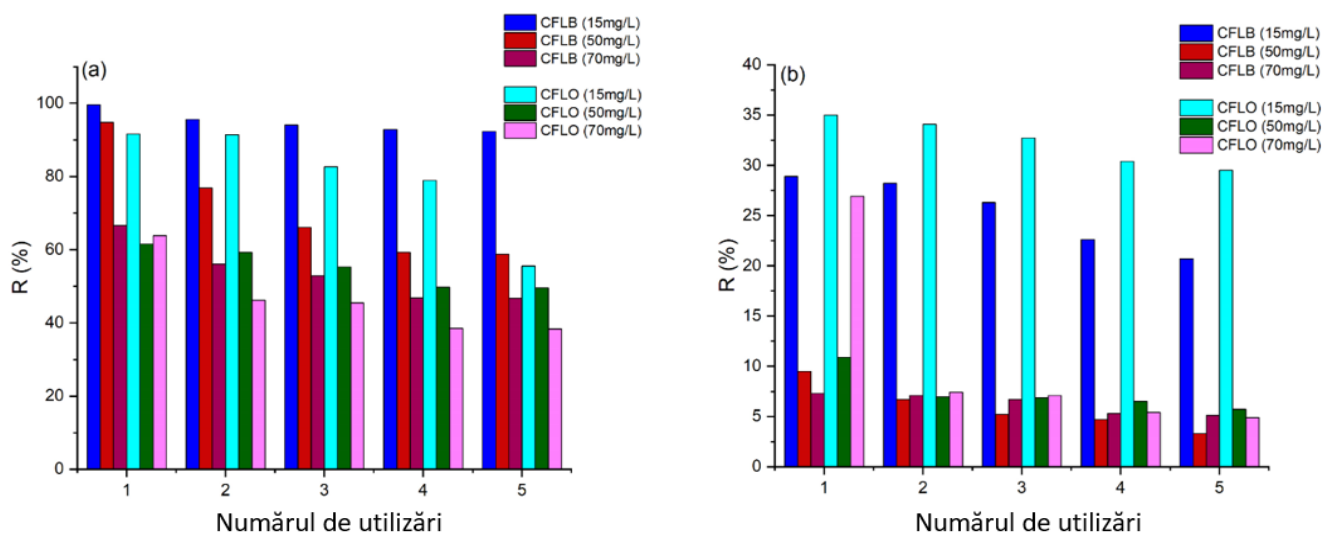


Figura 10. Capacitatea de reținere a colorantului (a) MB și (b) BF după cinci cicluri de utilizare ale materialelor CFLB respectiv CFLO

Este de remarcat faptul că hibridul CFLB reține în medie 90% din colorant, chiar și după cinci cicluri de utilizare. Aceste performanțe pot fi puse pe seama suprafeței specifice mari, care permite colorantului să fie adsorbit în porii materialului. O scădere bruscă a capacității de adsorbție se înregistrează pentru CFLO testat pe soluția de BF de concentrație 70 mg/L; aceasta se poate corela cu încărcarea pozitivă a materialului la pH-ul la care s-au realizat experimentele (PZC pentru CFLO este 7, deci în mediu ușor acid reține coloranți anionici).

Studiul termodinamic

Tabelul 4 prezintă valorile parametrilor termodinamici determinați.

Valorile entalpiei sunt pozitive ($\Delta H^\circ > 0$) pentru toate experimentele efectuate, ceea ce indică natura endotermă a proceselor. Entropia procesului prezintă valori pozitive ($\Delta S^\circ > 0$), indicând dezordine la interfața dintre solut și material. Odată cu creșterea temperaturii la care a fost realizat experimentul se observă o scădere a ΔG° . Această variație sugerează că adsorbția devine spontană la temperaturi mari, întrucât în aceste condiții se produce în sistem o agitație termică care conduce la accelerarea procesului (Sharma și colab., 2013).

Tabelul 4. Valorile parametrilor termodinamici determinați pentru materialele studiate

Proba	Colorant (15 mg/L)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol×K)	ΔG° (kJ/mol)		
				20 °C	30 °C	45 °C
CFLB	MB	94,79	0,034	-7,441	-13,930	-17,232
	BF	29,4	0,089	3,038	1,768	0,430
CFLO	MB	93,79	0,331	-3,265	-5,915	-17,198
	BF	29,88	0,094	1,744	1,207	-0,165
XG/CFLB	MB	127,13	0,439	-1,571	0,263	-15,949
	BF	20,11	0,061	1,292	0,937	-1,159
XG/CFLO	MB	34,10	0,147	-3,364	-10,882	-12,300
	BF	41,47	0,136	1,249	0,688	-1,759
XGAC/CFLB	MB	122,37	0,413	-9,466	-11,214	-13,936
	BF	24,05	0,076	1,091	-0,478	-3,016
XGAC/CFLO	MB	79,11	0,276	-2,792	-4,779	-11,462
	BF	33,21	0,108	1,014	-0,167	-2,278

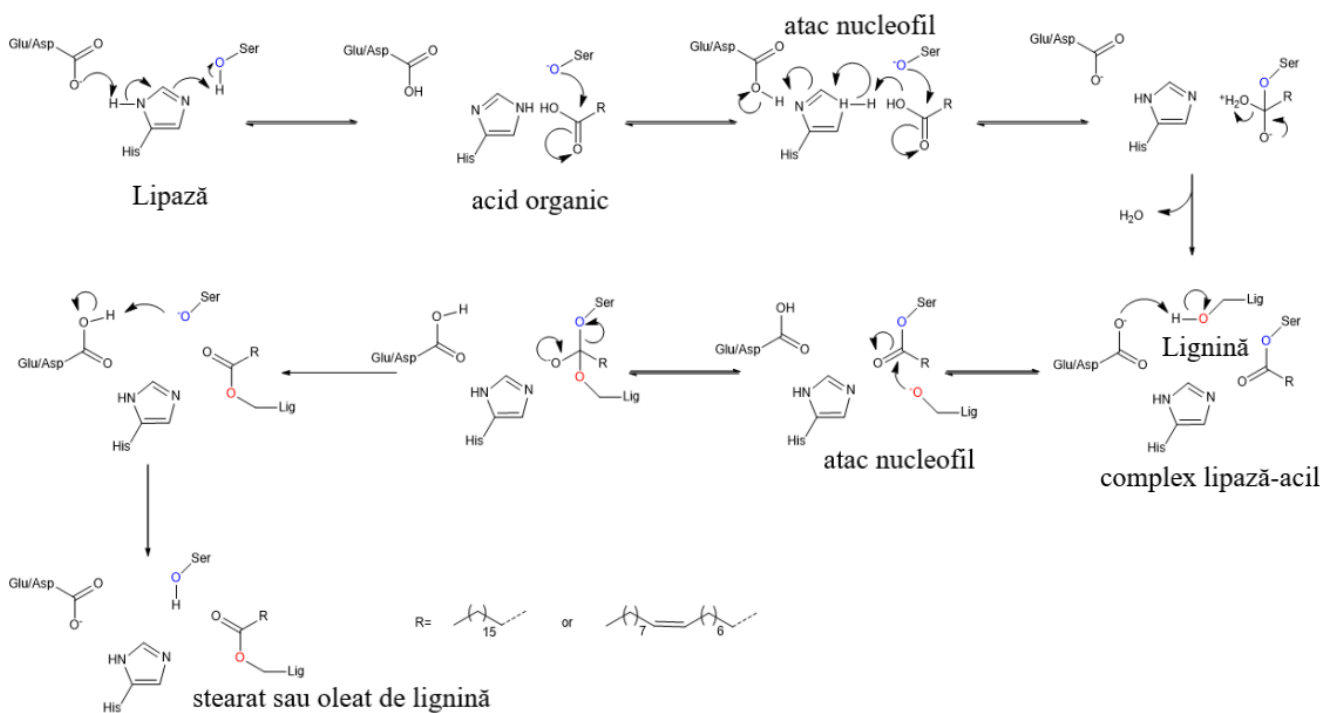
CAPITOLUL 6

REAȚIA DE ESTERIFICARE ENZIMATICĂ A LIGNINEI. OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA COMPUȘILOR

Acest capitol este dedicat prezentării reacției de esterificare enzimatică a ligninei și a esterilor obținuți. *Reacția este una dintre primele abordări de acest tip în chimia ligninei, este prietenoasă cu mediul și facilă, conducând la compuși cu proprietăți interesante.*

6.1. Reacția de esterificare enzimatică a ligninei

În studiul de față, LB a fost esterificată cu doi acizi organici: acidul oleic, respectiv stearic (**Schema 4**).



Schema 4. Mecanismul reacției de esterificare a LB cu acid stearic și oleic

Centrele active ale lipazelor sunt constituite din Asp sau Glu (tipul aminoacidului prezent variază în funcție de sursa din care este extrasă lipaza) serină și histidină. În prima etapă a reacției de esterificare a ligninei, se formează grupările oxoanionice care vor reacționa cu acidul organic printr-un atac nucleofil. Astfel, se formează complexul lipază-acid organic. Acidul organic reprezintă donatorul grupării acil ($R\text{-CO-}$). Lignina reacționează cu intermediarul rezultat prin atac nucleofil la atomul de carbon al grupării acil, formând

complexul Ser-acil-lignină. În urma reanajamentului electronic acest complex generează esterul ligninei cu acidul organic (stearat – LBST sau oleat – LBOL) (Gandhi și colab., 2000).

6.2. Caracterizarea esterilor de lignină

Spectroscopia IR

În **Figura 11** sunt prezentate spectrele FTIR pentru LB și esterii acesteia.

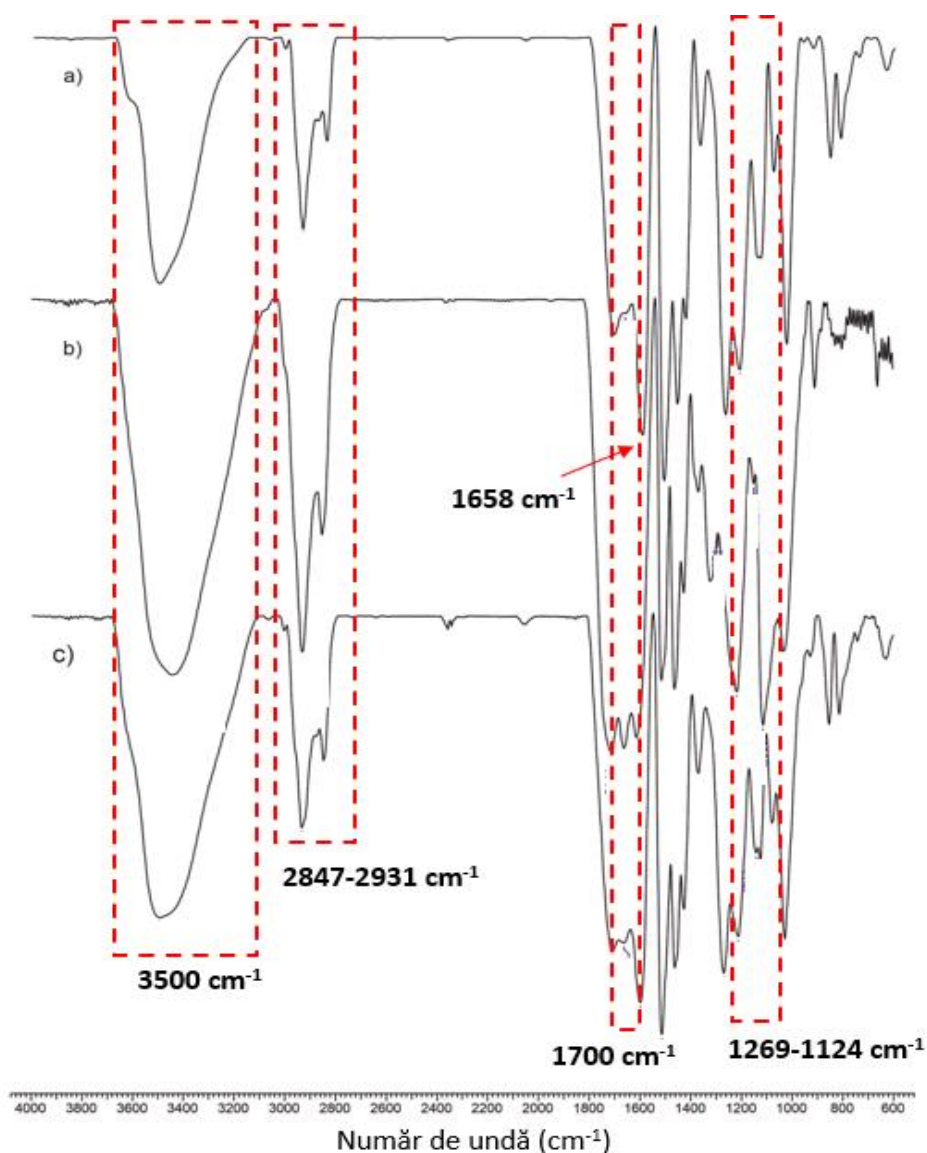


Figura 11. Spectrele FTIR pentru: a) LB, b) LBOL și c) LBST

În spectrul LBOL, se evidențiază un nou semnal la 1658 cm^{-1} , caracteristic vibrațiilor de întindere a legăturii C=C din alchene care confirmă legarea acidului oleic la macromolecula de lignină. Semnalele asociate cu grupările siringil și guaiacil caracteristice ligninei ($1269, 1213, 1141, 1124\text{ cm}^{-1}$) prezintă o scădere a intensității în spectrele celor doi esteri, în timp ce semnalul de la 1700 cm^{-1} caracteristic legăturii C=O esterice, prezintă o creștere a intensității. Benzile de intensitate mare din regiunea 2847 cm^{-1} și 2931 cm^{-1} sunt atribuite lanțurilor alifatică din structura acizilor grași (Yue și colab., 2016), legate la macromolecula de lignină.

Spectroscopie ^{13}C -RMN

În **Figura 12** sunt prezentate spectrele ^{13}C -RMN pentru LB, LBOL și LBST.

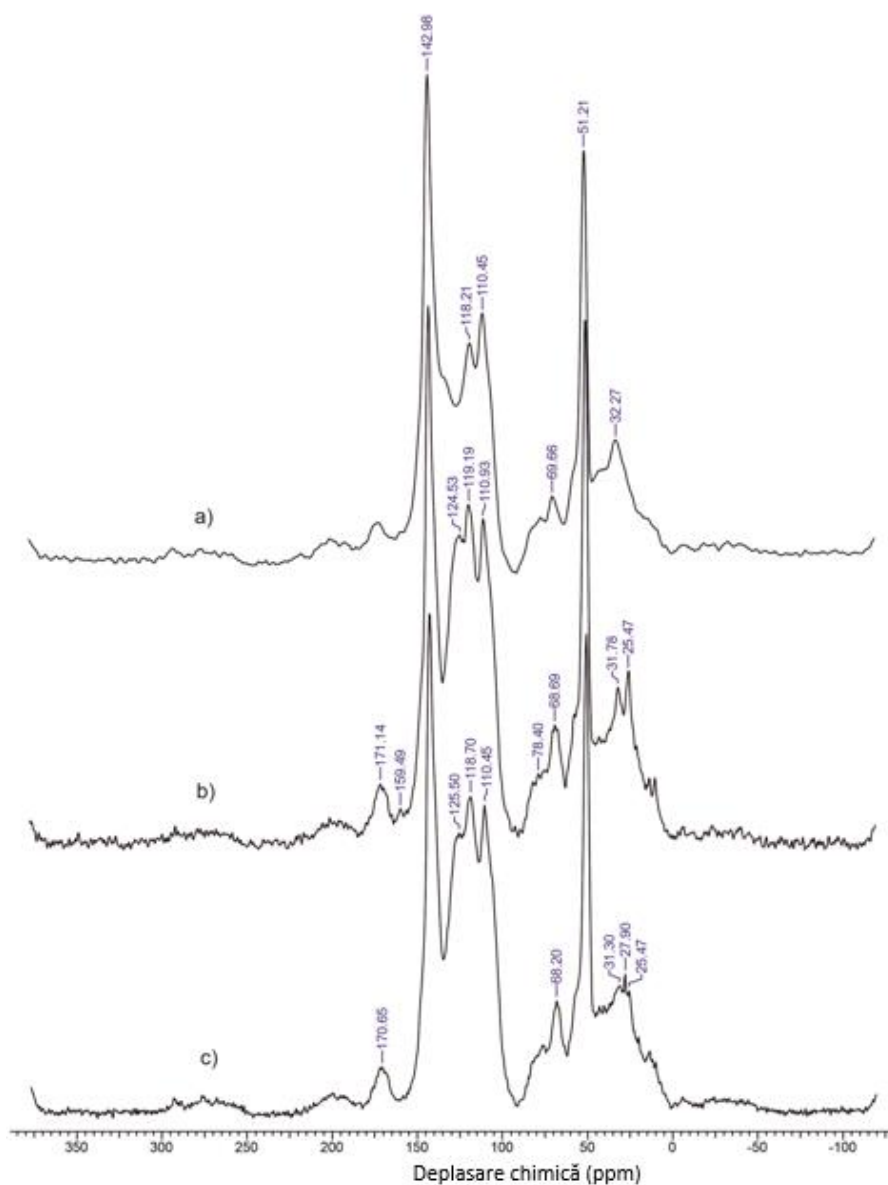


Figura 12. Spectrele ^{13}C -RMN pentru: a) LB, b) LBOL și c) LBST

Semnalele de la 31,3 ppm și 25,4 ppm, atribuite atomilor de carbon din lanțurile alifatică (Bridson și colab., 2012) grefate la macromolecula de lignină dovedesc prezența esterului. Spectrele celor doi esteri prezintă modificări în regiunea 90–60 ppm, precum și în intervalul 142–160 ppm, care sugerează faptul că reacția de esterificare a avut loc la atomii de carbon aromatici (Kocheva și colab., 2011).

Spectroscopia de fotoelectroni

Spectrele XPS au confirmat faptul că oxigenul și carbonul sunt elementele majoritare prezente în structura ligninei și a esterilor acesteia. Deconvoluția spectrelor s-a realizat în vederea identificării grupărilor funcționale din LB, LBOL și LBST. Spectrele pentru C 1s prezintă semnale la 284,6 eV, 285,0 eV, 286,18 eV, 287,5 eV și 289,3 eV, caracteristice legăturilor C=C, C–C, C–OH, C=O și O–C=O din structura ligninei. Conform spectrelor C 1s ale esterilor, conținutul legăturilor C–OH (286,5 eV) scade odată cu creșterea numărului de legături C=O. Deconvoluția spectrelor pentru O 1s a evidențiat modificări ale valorilor energiei de legătură pentru oxigenul din gruparea carbonil (531,4 eV), confirmând reacția de modificarea chimică a ligninei.

Tabelul 5. Compoziția chimică pentru lignină și esterii acesteia

Element	Concentrație atomică, %		
	LB	LBOL	LBST
O	21,64	21,20	20,90
C	77,50	76,80	77,20
S	0,85	-	-
C/O	3,58	3,62	3,69

În **Tabelul 5** sunt prezentate valorile procentuale ale compoziției elementale pentru compușii studiați. Valoarea raportul C/O crește de la 3,58 pentru LB la 3,62 (LBOL), respectiv la 3,69 (LBST). Această modificare confirmă funcționalizarea suprafeței ligninei.

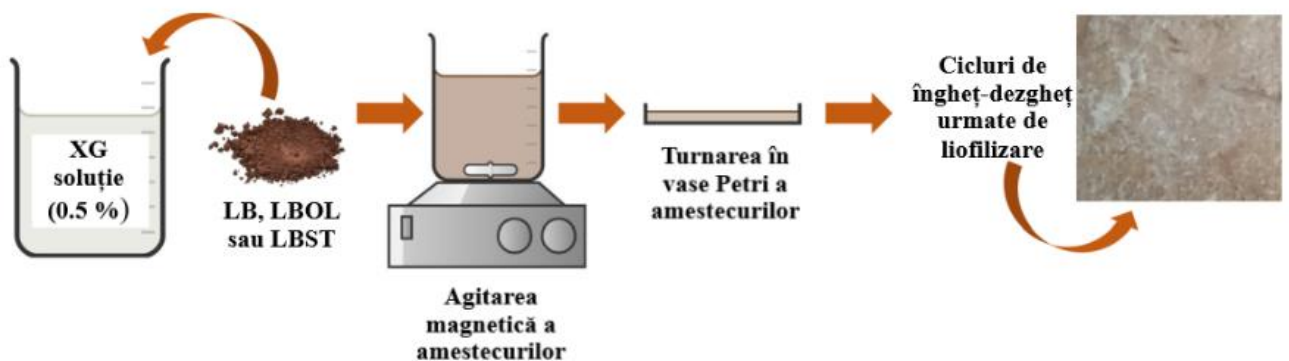
CAPITOLUL 7

MATERIALE CE CONȚIN ESTERI AI LIGNINEI. STUDII DE ADSORBȚIE ALE ULEIURILOR

În acest capitol a fost investigată capacitatea materialelor care conțin XG și esteri ai ligninei de a reține uleiuri degradate din apele reziduale.

7.1. Obținerea materialelor ce conțin esteri ai ligninei

Schema 4 prezintă etapele de obținere ale materialelor.



Schema 4. Reprezentarea schematică a procesului de obținere a materialelor

7.2. Caracterizarea materialelor

Rezistența la compresie și morfologia materialelor

Curbele solicitare mecanică–deformare sunt prezentate în **Figura 13B**. Toate materialele au prezentat o rezistență la compresie de peste 78% (**Figura 13A**), fără să apară degradări structurale ale rețelei macromoleculare.

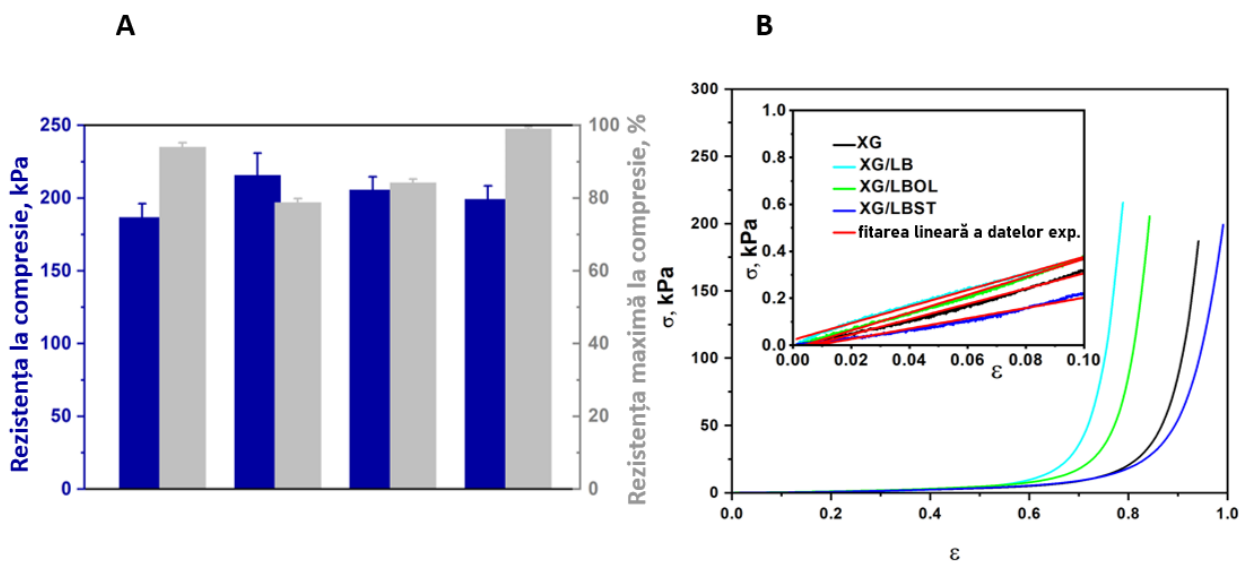


Figura 13. Proprietățile mecanice ale materialelor studiate: A) rezistența la compresie (coloanele albastre) și rezistența maximă la compresie (coloanele gri); B) Curbele solicitare mecanică–deformare (este prezentată și dependența liniară a valorilor corespunzătoare solicitării mecanice–deformare, în vederea evaluării modulului elastic).

Toate valorile au fost calculate ca media a cel puțin trei teste individuale \pm deviația standard

Materialele prezintă pori cu diferite forme și dimensiuni (**Figura 14**). Morfologia acestora este eterogenă.

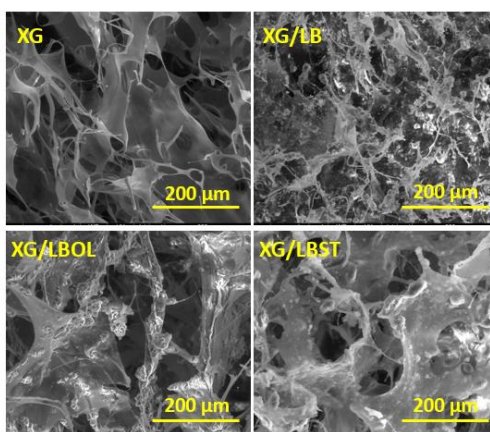


Figura 14. Imaginile SEM ale materialelor studiate

7.3. Studii de adsorbție ale uleiurilor degradate din ape

Testele de reținere ale uleiurilor degradate de argan și floarea soarelui (**Tabelul 6**) au fost realizate în vederea evaluării capacității de adsorbție a materialelor care conțin XG și esteri ai ligninei.

Tabelul 6. Caracteristicile uleiurilor analizate

Proba	Densitatea, g/cm ³	Valoarea acidității (AV), mg KOH/g	Acizi grași liberi (FFA), wt%	Indicele de iod (IV), g I ₂ /100 g probă	Valoarea peroxidului (POV), meq/kg
Ulei de argan	0,81	1,03	0,51	9,62	0,98
Ulei de floarea soarelui	0,88	1,67	0,83	35,60	6,91

Datele din **Tabelul 7** arată că peste 60% din cantitatea totală de ulei din sistem a fost adsorbită. După 120 secunde, procesul a atins starea de echilibru.

Tabelul 7. Valorile capacităților de adsorbție

Material	^a q _e ± SD, g/g					
	Ulei de argan			Ulei de floarea soarelui		
	1 g	2 g	3 g	1 g	2 g	3 g
XG	42,58 ± 0,96	54,40 ± 1,52	61,19 ± 3,43	56,62 ± 1,65	59,23 ± 1,96	62,45 ± 2,93
XG/LB	42,62 ± 3,77	53,17 ± 1,73	55,14 ± 0,93	48,93 ± 4,90	53,56 ± 1,44	62,16 ± 3,96
XG/LBOL	34,76 ± 2,06	42,08 ± 0,90	43,39 ± 2,64	43,20 ± 2,91	55,59 ± 2,19	51,95 ± 4,43
XG/LBST	37,46 ± 2,22	47,43 ± 1,91	53,02 ± 3,86	41,56 ± 3,10	44,62 ± 2,74	50,07 ± 1,86

^a Toate valorile au fost calculate ca media a trei teste individuale ± deviația standard

Uleiul de argan este reținut în proporții mari de către toate materialele studiate. XG, XG/LB și XG/LBST au reținut cea mai mare cantitate din acest tip de ulei (61,19, 55,15 și 53,02 g/g). Toate materialele analizate au capacitatea de adsorbție la echilibru peste 50 g/g ulei de floarea soarelui (62,45, 62,92, 51,95 și 50,07 g/g). Aceste rezultate pot fi atribuite formării unor interacțiuni secundare (legături de hidrogen, legături van der Waals sau interacțiuni π - π) între lanțurile polimerice ale materialelor studiate și moleculele de ulei alterat (Guo și colab., 2022).

Studiul cinetic

Datele experimentale se corelează cu modelul PSO (coeficientul de corelație, R² prezintă valori cuprinse între 0,9814 și 1,0000). Teoretic, modelul PSO descrie procese de natură chimică. Studiile efectuate de numeroși cercetători au condus la concluzia că acest model este unul versatil, potrivit și pentru exprimarea cineticii proceselor de fizisorbție și transfer de masă/difuzie (Guo și colab., 2022; Plazinski și colab., 2009). Spectrele FTIR ale materialelor încărcate cu ulei nu au evidențiat formarea de noi legături chimice. S-a concluzionat astfel că procesul de adsorbție a celor două uleiuri este de natură fizică. O ușoară diminuare a valorilor constantelor de viteză k₂ odată cu creșterea cantității de ulei, de

la 1 la 3g, poate fi atribuită unei competiții intense între moleculele de ulei pentru a ajunge în porii materialelor. Astfel, se confirmă că adsorbția are loc în interiorul porilor matricilor polimerice, procesul fiind unul rapid (Tung și colab., 2022).

Studiul izotermelor de adsorbție

Datele experimentale au fost evaluate cu ajutorul modelelor Henry, Langmuir, Freundlich, Temkin și Harkin-Jura. Echilibrul de adsorbție a uleiului de argan pe materialele XG, XG/LB și XG/LBOL este descris de modelul Langmuir (R^2 prezintă valori între 0,9894 și 1,0000). Rezultatele experimentale obținute pentru sistemul XG/LBST s-au corelat cu modelul Henry ($R^2 = 0,9997$). Echilibrul de adsorbție a uleiului de floarea soarelui pe materialul XG/LBOL este descris de modelul Henry ($R^2 = 0,9190$), în timp ce echilibrul de adsorbție a uleiului de floarea soarelui pe sistemele XG, XG/LB și XG/LBST este descris de modelul Harkin-Jura (valorile lui R^2 cuprinse între 0,9100 și 0,9999), care explică depunerea în mai multe straturi a adsorbatului pe suprafața unui material (Saad și colab., 2017).

În **Figura 15** sunt prezentate imagini SEM ale materialelor încărcate cu cele două tipuri de ulei. Se remarcă faptul că în urma experimentelor de adsorbție porii au fost complet ocupați de moleculele de ulei. Aceste observații se corelează cu modul de ocupare al porilor materialelor descris de modelele izotermelor de adsorbție cu care s-au corelat datele experimentale.

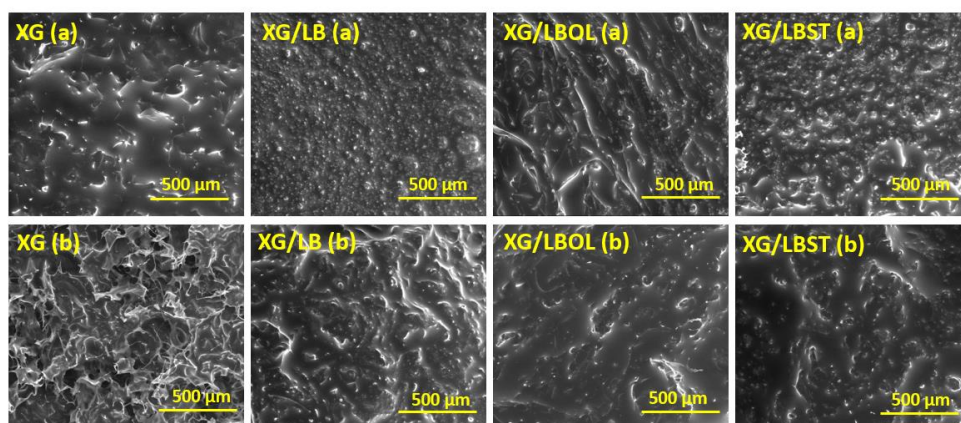


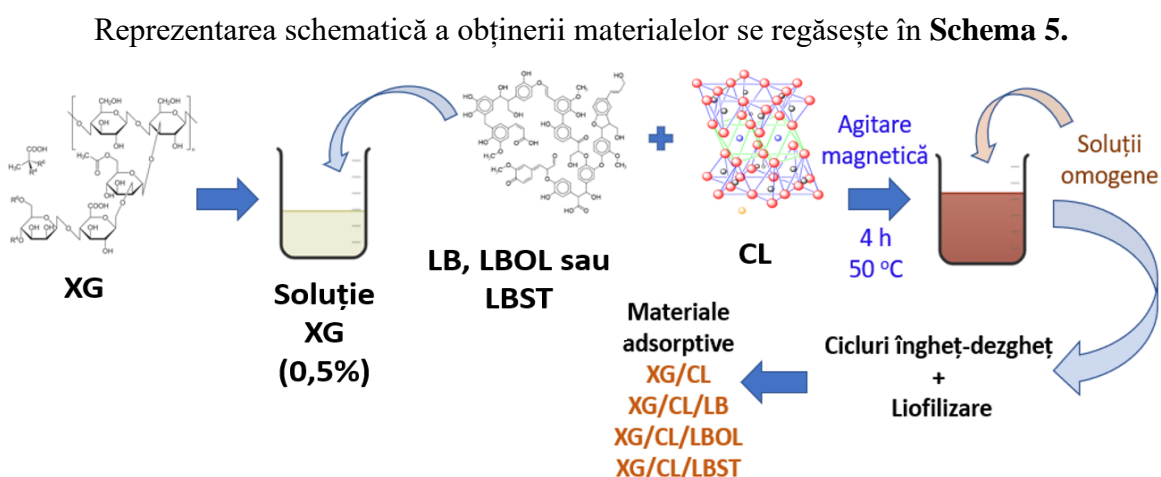
Figura 15. Imagini SEM ale materialelor încărcate cu (a) ulei de argan și (b) ulei de floarea soarelui

CAPITOLUL 8

INFLUENȚA MONTMORILLONITULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ADSORBTIVE ALE MATERIALELOR CE CONȚIN ESTERI AI LIGNINEI

Din dorința de a îmbunătăți proprietățile acestor materiale s-a adăugat montmorillonit ca un nou constituent în matricea polimerică. Acesta este o argilă minerală stratificată, a cărei suprafață este acoperită cu grupări cuaternare de amoniu cu lanț hidrocarbonat lung, care îi conferă caracter hidrofob. În acest capitol se vor prezenta proprietățile adsorbitive ale noilor materiale pe bază de XG, esteri ai ligninei și CL.

8.1. Obținerea materialelor



Schema 5. Reprezentarea schematică a etapelor de obținere a materialelor

8.2. Caracterizarea materialelor obținute

Morfologia materialelor

Imaginile SEM ale materialelor studiate sunt prezentate în **Figura 16**. Se poate observa că toate sistemele prezintă pori cu diferite forme și dimensiuni, aceste structuri favorizând migrarea moleculelor de adsorbat în porii din interiorul materialelor, sub acțiunea forțelor capilare. Adăugarea esterilor de lignină a condus la schimbarea morfologiei matricilor polimerice.

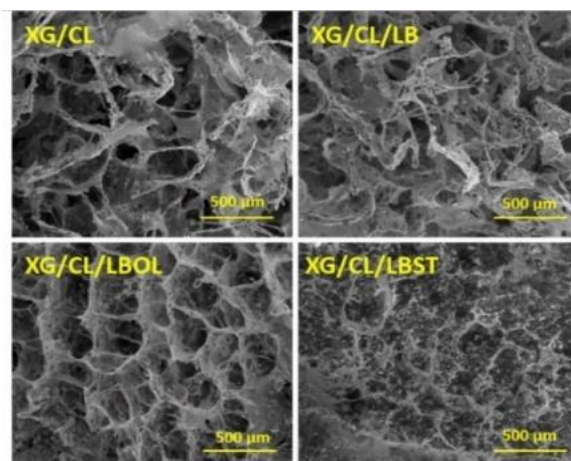


Figura 16. Imaginile SEM ale materialelor studiate

Rezistența la compresie a materialelor

Toate materialele rezistă la valori ale deformării de peste 80%, fără a prezenta degradări structurale (**Tabelul 8**). Materialele au demonstrat performanțe mecanice diferite, în funcție de prezența LB sau a esterilor săi. Prin adăugarea LBST, atât rezistența la compresie, cât și modulul de elasticitate au crescut de la 211,11 kPa și 4,35 kPa (XG/CL) la 287,43 kPa și 16,81 kPa (XG/CL/LBST)), indicând trecerea de la o rețea elastică la una mai densă și mai rigidă, rezultat ce poate fi asociat cu modificări ale morfologiei interne (aspect evidențiat și în imaginile SEM, **Figura 16**).

Tabelul 8. Valorile rezistenței la compresie, deformării și ale modulului elastic

Material	Rezistența la compresie, kPa	Deformarea%	Modulul elastic, kPa	R ²
XG/CL	211,11	96,96	4,35	0,997
XG/CL/LB	171,15	95,40	1,69	0,968
XG/CL/LBOL	198,16	94,43	3,19	0,996
XG/CL/LBST	287,43	97,92	16,81	0,992

Valorile deformărilor susținute de materiale (96,96 % pentru XG/CL, 95,40 % pentru XG/CL/LB, 94,43 % pentru XG/CL/LBOL și 97,92 % pentru XG/CL/LBST) confirmă rezistența mecanică intrinsecă ridicată a acestora.

8.3. Studii de adsorbție a uleiurilor

Tabelul 9 prezintă valorile capacităților de adsorbție (q_e , g/g) ale materialelor. Peste 75% din cantitatea totală de ulei a fost reținută de XG/CL/LBOL și XG/CL. Procesul de

adsorbție a fost rapid, starea de echilibru fiind atinsă în 120 secunde. Saturarea rapidă a sistemelor cu ulei poate fi corelată cu porozitatea ridicată a acestora (Wu și colab., 2023).

Tabelul 9. Capacitatea de adsorbție a materialelor

Material	^a q _e ± SD (g/g)					
	Ulei de argan			Ulei de floarea soarelui		
	1 g	2 g	3 g	1 g	2 g	3 g
XG/CL	34,34 ± 9,82	40,46 ± 5,56	40,81 ± 2,39	38,34 ± 4,84	43,33 ± 0,56	51,73 ± 1,75
XG/CL/LB	29,16 ± 4,58	26,73 ± 3,11	24,50 ± 2,11	26,86 ± 1,32	32,40 ± 2,45	36,00 ± 0,36
XG/CL/LBOL	32,51 ± 1,59	42,08 ± 0,57	44,00 ± 1,38	38,06 ± 3,92	44,99 ± 3,82	46,65 ± 4,41
XG/CL/LBST	21,53 ± 2,86	32,81 ± 3,72	38,8 ± 2,36	28,92 ± 5,56	31,89 ± 1,26	32,67 ± 2,41

^a Toate valorile au fost calculate ca media a trei teste individuale ± deviația standard

Studiul cinetic

Datele experimentale se corelează cu modelul PSO (valorile lui R² sunt cuprinse între 0,9757 și 1,0000). Luând în considerare versatilitatea modelului PSO și natura nepolară și dimensiunea moleculară semnificativă a constituenților uleiului, este de așteptat ca interacțiunile dintre componentele sistemelor să fie de natură fizică. Analiza spectrelor FTIR a sistemelor încărcate cu ulei nu a evidențiat apariția de noi legături chimice între moleculele de ulei degradat și celelalte componente ale materialelor. Prin urmare, se poate concluziona că procesul de adsorbție este de natură fizică.

Studiul izotermelor de adsorbție

Modelele izotermelor Henry, Langmuir, Freundlich, Temkin și Harkin-Jura au fost utilizate pentru a studia procesul de adsorbție la echilibru. Datele experimentale obținute la adsorbția uleiului degradat de argan pe materialul XG/CL/LB s-au corelat cu modelul Henry (R² = 0,9992); conform acestuia, adsorbția are loc în monostrat (Kalam și colab., 2021). Datele experimentale obținute la echilibru pentru materialele XG/CL și XG/CL/LBST s-au corelat cu modelul Langmuir (valorile lui R² sunt cuprinse între 0,9994 și 1,0000), care descrie procesele de adsorbție ce au loc în monostrat sau pe suprafețe omogene (Kalam și colab., 2021). Datele experimentale obținute pentru materialul XG/CL/LBOL s-au corelat cu modelul Freundlich (R² = 0,9666). Constanta „n” are valoarea aproximativ 5 și indică afinitatea materialului de a adsorbi uleiul de argan degradat pe suprafața sa (Zhu și colab., 2018). Echilibrul de adsorbție al uleiului degradat de floarea soarelui pe materialul XG/CL este cel mai bine descris de modelul Henry (R² = 0,9539), în timp ce adsorbția uleiului degradat de floarea soarelui pe materialele XG/CL/LBOL și XG/CL/LBST s-a corelat cu

modelul Langmuir (R^2 prezintă valori cuprinse între 0,9849 și 0,9966). Datele de adsorbție la echilibru obținute pentru materialul XG/CL/LB se corelează cu modelul Freundlich, iar constanta „n” este 4,79 ceea ce înseamnă că materialul prezintă suprafață cu afinitate pentru moleculele de ulei degradat.

Studii de reutilizare a materialelor

Sistemele pe bază de XG, LB și esteri ai ligninei (prezentate în **capitolul 7**) nu au putut fi spălate și reutilizate. Acest studiu a condus la concluzia că prezența montmorillonitului în matricile polimerice joacă un rol important în reutilizarea materialelor. Rezultatele obținute au arătat că materialele XG/CL și XG/CL/LBOL prezintă cea mai mare capacitate de adsorbție a uleiului în primul ciclu de utilizare, după care aceasta se diminuează (**Figura 17**). Acest comportament poate fi atribuit deteriorării structurii materialelor după procesul de spălare sau uleiului rămas în porii acestora ([Elmaghraby și colab., 2022](#)).

Continuarea investigațiilor va permite optimizarea compoziției sistemelor în vederea creșterii eficienței de reținere a uleiurilor degradate, eventual extinderea domeniului de utilizare.

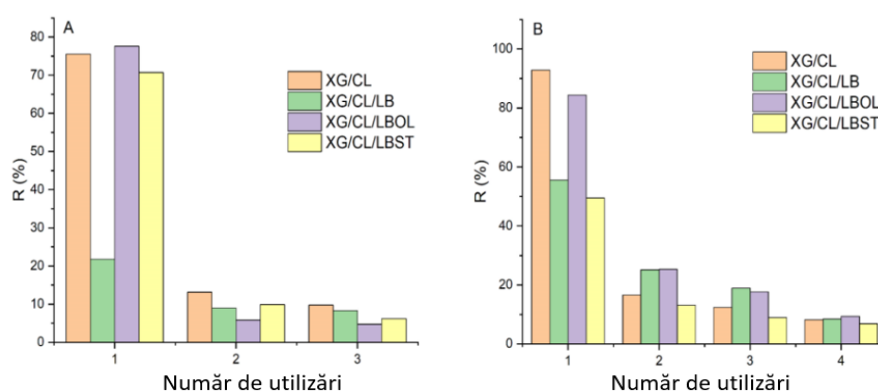


Figura 17. Capacitatea de reținere a (A) uleiului de argan și a (B) uleiului de floarea soarelui după mai multe cicluri de utilizare ale materialelor

Concluzii generale

Analiza rezultatelor a permis desprinderea următoarelor concluzii:

1. Obținerea materialelor pe bază de XG sau XGAC și CF în vederea reținerii coloranților din ape.

În cadrul acestui studiu s-a realizat reacția de esterificare a XG cu acid acrilic pentru a diminua caracterul hidrofili al acestuia. CF a fost sintetizată prin metoda co-precipitării și înglobată în matrici de XG și XGAC, rezultând materiale sub formă de filme. Experimentele de adsorbție au arătat că timpul de contact, concentrația inițială a soluțiilor și temperatura prezintă o mare influență asupra procesului de reținere a coloranților MB și BF. XGCF și XGACCF prezintă cea mai mare capacitate de adsorbție (valoare medie de 65 mg/g), iar cantitatea de colorant adsorbit crește odată cu creșterea timpului de contact. Reacția de esterificare a XG cu acid acrilic a permis obținerea unor materiale cu capacitate de sorpție și arie a suprafeței specifice superioare sistemelor pe bază de XG. Totodată, materialele ce conțin XGAC prezintă bune proprietăți adsorbitive pentru colorantul BF. Rezultatele obținute au confirmat potențialul materialelor dezvoltate în aplicații de tratare a apelor reziduale.

2. Sinteza de noi materiale hibride CF–lignină prin metoda sol–gel, utilizând LB și LO drept agenți de complexare–combustie.

S-a realizat sinteza hibridilor CF–LB500, CF–LB900, CF–LO500, CF–LO900 prin metoda sol–gel, urmată de calcinarea la două temperaturi diferite (500 și 900 °C), în vederea evaluării influenței acestui parametru asupra proprietăților produsilor finali. Principalul avantaj evidențiat în cadrul acestui studiu constă în posibilitatea obținerii de hibridi la un cost scăzut în comparație cu alte metode, întrucât ligninele utilizate în cadrul experimentelor reprezintă produși secundari ai industriei de celuloză.

3. Utilizarea hibridilor CF–lignină în obținerea de noi materiale cu proprietăți adsorbitive.

Materialele cu proprietăți adsorbitive au fost obținute prin înglobarea hibridilor obținuți la 500 °C în matrici de XG și XGAC. Hibridii au prezentat cea mai mare capacitate de adsorbție a colorantului MB (44,73 și 37,54 mg/g), în timp ce BF este reținut în cantități mai mari de materialele XG/CFLO și XG/CFLB (36,23 și 33,33 mg/g). Procesul de reținere al coloranților este mai scurt atunci când se utilizează materialele hibride. Ambii hibridi au putut fi regenerați și reutilizați. Mai mult, *materialele care conțin CFLB și CFLO pot fi înlăturate cu ușurință din soluțiile apoase.*

4. Sinteza esterilor de lignină utilizând o metodă facilă și prietenoasă cu mediul.

LB a fost esterificată cu acid oleic și stearic printr-un mecanism catalizat enzimatic. *Aceasta este una din primele abordări de acest tip de esterificare în chimia ligninei.* Diferențele structurale dintre esterii obținuți au fost puse în evidență cu ajutorul mai multor metode de caracterizare (FTIR, C¹³–RMN și XPS).

5. Utilizarea esterilor de lignină în matrici de XG pentru obținerea de noi materiale cu proprietăți adsorbitive.

Esterii de lignină obținuți anterior au fost valorificați și utilizați în obținerea de noi materiale cu proprietăți adsorbitive. Testele de rezistență la compresie au evidențiat că materialele prezintă un comportament elastic. Toate materialele au reținut peste 50 g/g din uleiurile degradate de argan și floarea soarelui. Procesul de adsorbție a fost unul rapid, starea de echilibru fiind atinsă în 120 de secunde.

6. Influența CL în materiale cu proprietăți adsorbitive.

Prezența montmorillonit-ului a condus la obținerea de materiale cu structuri mai organizate, care prezintă tranziții de la o rețea elastică la una mai rigidă și densă. Studiile de reținere a uleiurilor au evidențiat că procesul de adsorbție este rapid, iar starea de echilibru a fost atinsă în 120 secunde. Materialele XG/CL și XG/CL/LBOL au reținut peste 75% din cantitatea totală de ulei prezent în sistem. Principalul avantaj al utilizării CL constă în posibilitatea reutilizării materialelor obținute.

Prin integrarea metodelor de obținere a hibridilor CF–lignină, esterificare enzimatică a ligninei, dezvoltarea de materiale eficiente în adsorbția coloranților și uleiurilor degradate la costuri relativ reduse, lucrarea aduce o contribuție semnificativă la orientarea cercetărilor către soluții inovatoare, ecologice și economice pentru actualele provocări legate de protecția mediului înconjurător.

Având în vedere rezultatele obținute, estimăm că domeniul de utilizare al esterilor ligninei va fi extins și pentru aplicații biomedicale.

Rezultatele originale din cadrul acestei teze au făcut obiectul a 4 articole indexate ISI (FI cumulată = 21,3 conform ISI), un poster și a 7 comunicări prezentate în cadrul unor conferințe naționale și internaționale.

Diseminarea rezultatelor obținute în perioada stagiului doctoral

Lucrări publicate în reviste științifice cotate ISI (rezultate incluse în teză)

1. **Apostol I.**, Anghel N., Dinu M.V., Ziarelli F., Mija A., Spiridon I., An eco-friendly strategy for preparing lignin esters as filler in materials for removal of argan oil and sunflower oil, *React. Funct. Polym.* 190 (2023) 105620. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105620> (IF: 5,1 – Q2 conform AIS; Q1 conform IF)

2. **Apostol I.**, Anghel N., Doroftei F., Bele A., Spiridon I., Xanthan or esterified xanthan/cobalt ferrite-lignin hybrid materials for methyl blue and basic fuchsine dyes removal: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Mater. Today Chem.* 27 (2023) 101299. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101299> (IF: 7,3 – Q2 conform AIS; Q1 conform IF)
3. Spiridon I., **Apostol I.**, Anghel N.C., Zaltariov M.F., Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of new materials based on xanthan gum and cobalt ferrite for dye adsorption, *Appl. Organomet. Chem.* (2022) e6670. <https://doi.org/10.1002/aoc.6670> (IF: 3,9 – Q2 conform AIS; Q2 conform IF)
4. Spiridon I., Dascalu I.-A., Coroaba A., **Apostol I.**, Palamaru M.N., Iordan A.R., Borhan A.I., Synthesis and characterization of new ferrite-lignin hybrids, *Polymers.* 13 (2021) 2495. <https://doi.org/10.3390/polym13152495> (IF: 5,0 – Q1 conform AIS; Q1 conform IF)

Lucrări publicate în reviste științifice cotate ISI (rezultate care nu sunt incluse în teză)

1. Anghel N., **Apostol I.**, Dinu M.V., Dimitriu C.D., Spiridon I., Verestiuc L., Xanthan-based materials as a platform for heparin delivery, *Molecules* 28 (2023) 2757. <https://doi.org/10.3390/molecules28062757> (IF: 4,6 – Q2 conform AIS; Q2 conform IF)

Participări la manifestări științifice naționale și internaționale (rezultate incluse în teză)

a) Comunicări orale

1. **Irina Apostol**, Adina Coroaba, Iuliana Spiridon, Degraded sunflower oil adsorption onto natural-polymers-based materials, PhD Students' Days (3th edition), UAV Arad (Romania), May 2023
2. **Irina Apostol**, Maria Valentina Dinu, Narcis Anghel, Iuliana Spiridon, Xanthan and lignin esters – based materials for degraded argan oil sorption, NeXT-Chem” Innovative Cross-Sectorial Technologies” (5th edition), ICECHIM Bucharest (Romania), May 2023

3. **Irina Apostol**, Narcis Anghel, Florica Doroftei, Iuliana Spiridon, Natural polymers-based materials as adsorbents for anionic dyes, Scientific communications session of young researchers, Macro Youth (3th edition), ICMPP Iași (Romania), November 2022
4. **Irina Apostol**, Adrian Bele, Iuliana Spiridon, Cationic dye removal using materials based on xanthan or esterified xanthan/cobalt ferrite-lignin hybrid, PRIOCHEM “Priorities of Chemistry for a Sustainable Development”, (18th edition), ICECHIM, București (Romania), October 2022
5. **Irina Apostol**, Iuliana Spiridon, Narcis-Cătălin Anghel, Mirela-Fernanda Zaltariov, Thin films based on xanthan and cobalt ferrite for Methyl Blue adsorption, NeXT-Chem” Innovative Cross-Sectorial Technologies” (4th edition), ICECHIM Bucharest (Romania), May 2022
6. **Irina Apostol**, Narcis Anghel, Iuliana Spiridon, Xanthan acrylate/cobalt ferrite material for removing dyes from wastewaters, Scientific communications session of young researchers, Macro Youth (2nd edition), ICMPP Iași (Romania), November 2021
7. **Irina Apostol**, Narcis Anghel, Iuliana Spiridon, New xanthan-Co ferrite materials for removal of dyes from wastewater, Scientific communications session of young researchers, Macro Youth (1st edition), ICMPP Iași (Romania), November 2020

b) Postere

1. **Irina Apostol**, Ioan-Andrei Dascalu, Adina Coroaba, Iuliana Spiridon, Lignin as source of new hybrid materials, International Conference Progress in Organic and Macromolecular Compounds (28th edition) ICMPP Iași (Romania), October 2021

Participări la manifestări științifice internaționale/Webinar (rezultate care nu sunt incluse în teză)

1. **Irina Apostol**, Alexandra Dimofte, Narcis-Cătălin Anghel, Maria Valentina Dinu, Iuliana Spiridon, Alginate and xanthan-based materials used in the transdermal delivery of ketoconazole, NeXT-Chem” Innovative Cross-Sectorial Technologies” (4th edition), ICECHIM Bucharest (Romania), May 2022
2. Gianluca Colombo, Eda Yildiz, **Irina Apostol**, Namrata Pathak, Zeynep Gunes, Milena Corredig, Salvador Ruiz de Maya, Sustainability communication in food

packaging: recent developments for packaged soups, COST ACTION 19124 Circul-a-bilty Webinar, April 2022

Cursuri de pregătire pe perioada stagiului doctoral

1. “Sustainable food packaging design: Consumer behaviour studies” (ONLINE), European Cooperation in Science and Technology, Action 19124, Circul-a-bilty, August–November 2021

Bibliografie selectivă

- Anghel N., Dinu M.V., Doroftei F., Spiridon I., Xanthan matrix as drug delivery system, Rev. Chim. 72(1) (2021) 90. <https://doi.org/10.37358/RC.21.1.8406>
- Bendini A., Cerretani L., di Virgilio F., Belloni P., Bonoli–Carbognin M., Lercker G., Preliminary evaluation of the application of the FTIR spectroscopy to control the geographic origin and quality of virgin olive oils, J. Food Qual. 30(4) (2007) 424. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2007.00132.x>
- Bridson J.H., van de Pas D.J., A. Fernyhough, Succinylation of three different lignins by reactive extrusion, J. Appl. Polym. Sci. 128(6) (2012) 4355–4360. <https://doi.org/10.1002/app.38664>
- Chandarana H., Senthil K.P., Seenuvasan M., Anil K.M., Kinetics, equilibrium and thermodynamic investigations of methylene blue dye removal using *Casuarina equisetifolia* pines, Chemosphere. 285 (2021) 131480. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131480>
- Damacena N.K.S., Pardini L.C., Purification and characterization methods for lignin biomass as a potential precursor for carbon materials, Cellulose Chem. Technol. 53 (2019) 227–242. <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.23>
- Elmaghraby N.A., Omer A.M., Kenawy ER., Gaber M., El Nemr A., Fabrication of cellulose acetate/cellulose nitrate/carbon black nanofiber composite for oil spill treatment, Biomass Conv. Bioref. (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03506-w>

- Gandhi N.N., Patil N.S., Sawant S.B., Joshi J.B., Wangikar P.P., Mukesh D., Lipase-catalyzed esterification, *Catal. Rev.* 42(4) (2000) 439–480. <https://doi.org/10.1081/CR-100101953>
- Guo Q., Amendola E., Lavorgna M., Li Z., Feng H., Wu Y., Fei G., Wang Z., Xia H., Robust and recyclable graphene/chitosan composite aerogel microspheres for adsorption of oil pollutants from water, *Carbohydr. Polym.* 290 (2022) 119416. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119416>
- Hu Q., Zhang Z., Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: a theoretical analysis, *J. Mol. Liq.* 277, (2019) 646–648. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>
- Kalam S., Abu-Khamsin S.A., Kamal M.S., Patil S., Surfactant adsorption isotherms: A Review, *ACS Omega.* 6(48) (2021) 32342–32348. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>
- Kocheva L.S., Karmanov A.P., Kuz'min D.V., Dalimova G.N., Lignins from annual grassy plants, *Chem. Nat. Compd.* 47 (2011) 792–795. <https://doi.org/10.1007/s10600-011-0061-8>
- Plazinski W., Rudzinski W., Plazinska A., Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 152 (1–2) (2009) 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>
- Ramadoss R., Subramaniam D., Removal of divalent nickel from aqueous solution using blue-green marine algae: adsorption modeling and applicability of various isotherm models, *Sep. Sci. Technol.* (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1526194>
- Saad M., Tahir H., Ali D., Green synthesis of Ag-Cr-AC nanocomposites by *Azadirachta indica* and its application for the simultaneous removal of binary mixture of dyes by ultrasonicated assisted adsorption process using response surface methodology, *Ultrason. Sonochem.* 38 (2017) 197–213. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.022>
- Sharma P., Hussain N., Borah D.J., Das M.R., Kinetics and adsorption behavior of the Methyl Blue at the graphene oxide/reduced graphene oxide nanosheet–water interface: A comparative study, *J. Chem. Eng. Data.* 58(12) (2013) 3477–3488. <https://doi.org/10.1021/je400743r>

- Spiridon I., Apostol I., Anghel N, Zaltariov M.F., Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of new materials based on xanthan gum and cobalt ferrite for dye adsorption, *Appl. Organomet. Chem.* (2022) e6670. <https://doi.org/10.1002/aoc.6670>
- Tian X., Zhu H., Meng X., Wang J., Zheng C., Xia Y., Xiong Z., Amphiphilic calcium alginate carbon aerogels: broad-spectrum adsorbents for ionic and solvent dyes with multiple functions for decolorized oil–water separation, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020) 12755. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00129>
- Wang Y., Liu S., Wang Q., Fu X., Fatehi P., Performance of polyvinyl alcohol hydrogel reinforced with lignin-containing cellulose nanocrystals, *Cellulose.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03396-z>
- Wei S., Kamali A.R., Waste plastic derived $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @carbon magnetic nanostructures for efficient dye adsorption, *J. Alloys Compd.* 886 (2021) 161201. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161201>
- Wu J., Ma X., Gnanasekar P., Wang F., Zhu J., Yan N., Chen J., Superhydrophobic lignin-based multifunctional polyurethane foam with SiO_2 nanoparticles for efficient oil adsorption and separation, *Sci. Total Environ.* 860 (2023) 160276. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160276>
- Yue X., Liu P., Ning Y., Xu Y., Upgrading poly (butylene succinate)/wood fiber composites by esterified lignin, *Compos. Interfaces.* 23 (2016) 873–885. <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1175189>
- Zhu X., Tian Y., Li F., Liu Y., Wang X., Hu X., Preparation and application of magnetic superhydrophobic polydivinylbenzene nanofibers for oil adsorption in wastewater, *Environ Sci Pollut. Res.* 25 (2018) 22911–22919. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2385-4>

