

CONTRIBUȚII ÎN DOMENIUL MODIFICĂRII LIGNINEI PRIN REACȚII DE HIDROXIMETILARE ȘI EPOXIDARE

Doctorand: Chimist Adina-Mirela Căpraru
Coducător științific: Prof. Dr. Ing. Valentin I. Popa

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat au avut ca obiectiv principal modificarea unor produse ligninice prin reacții de hidroximetilare și epoxidare. Valorificarea produselor ligninice modificate s-a realizat prin formarea unor sisteme biocide pe bază de soluții cuprice. Teza de doctorat intitulată **“Contribuții în domeniul modificării ligninei prin reacții de hidroximetilare și epoxidare”** are o extindere de 228 pagini, este ilustrată cu 208 figuri și 39 tabele, este însoțită de 240 referințe de literatură și 12 anexe. Teza este structurată în două părți: partea I-a **Studiu de literatură** și Partea II-a **Date experimentale**, organizate în nouă capitole.

În *prima parte* a tezei, pe parcursul a trei capitole se realizează o sinteză a datelor de literatură necesară fundamentării planului experimental și interpretării datelor obținute. În capitolul IV sunt prezentate cele cinci tipuri de lignină studiate, și totodată metodele și tehnicile utilizate la caracterizarea acestora. Capitolul V- **Modificarea produselor ligninice prin reacția de hidroximetilare**, prezintă realizarea condițiilor variabile de reacție (temperatura și pH), în urma cărora s-a determinat valorile optime de reacție pentru realizarea unei funcționalizări maxime. Informații suplimentare privind transformările produse în timpul reacției de hidroximetilare au fost obținute folosind tehnici spectrale cum ar fi: FTIR, UV-VIS, fluorescența și ^1H -RMN. Cromatografia de excluziune sterică de înaltă performanță a oferit informații cu privire la modificarea polimolecularității derivaților prin hidroximetilare în concordanță cu reactivitatea substratului și cu posibilele reacții de reticulare. Rezultatele aplicării analizei termogravimetrice au condus la concluzia că ligninele hidroximetilate sunt mai stabile termic, ceea ce constituie un aspect important în aplicațiile lor ulterioare. Cel de-al VI capitol prezintă - **Modificarea produselor ligninice prin reacția de epoxidare**, unde s-a urmărit influența temperaturii și a raportului masic dintre lignină și hidroxidul de sodiu pentru o durată constantă de reacție (trei ore), asupra caracteristicilor derivaților sintetizați. Schema de reacție aplicată conduce după separarea produselor de reacție la obținerea a două faze cu caracteristici diferite în funcție de substratul ligninic utilizat. În cazul produselor comerciale de tip Protobind a fost remarcată apariția nanoparticulelor în fază lichidă rezultată în urma izolării ligninelor epoxidate. Pentru caracterizarea acestor produse s-au folosit tehnicile prezentate în capitolul IV. Capitolul VII - **Obținerea de nanoparticule pe bază de lignine modificate**, are la bază modificarea ligninei printr-o reacție de hidroximetilare efectuată în condiții speciale, precum și epoxidarea produselor comerciale Protobind. Produsele obținute au fost caracterizate din punct de vedere spectral (FTIR) și dimensional. Capitolul VIII - **Aplicații ale ligninelor nemodificate și modificate**, prezintă studii cu privire la formarea de sisteme biocide pe bază de lignine nemodificate/modificate și soluții cuprice. Biocizii formații au fost utilizați în tratarea furnirului de mestecăn în scopul determinării stabilității biologice a acestuia. Produsele ligninice studiate au fost utilizate și la investigații cu privire la modul în care ligninele nemodificate și modificate se comportă la biodegradarea în solul cultivat cu plante. Obiectivele urmărite au vizat precizarea stabilității biologice a derivaților ligninici și transformările suferite de aceștia la nivelul solului, evidențierea rolului stimulator al produselor rezultate în urma degradării sub acțiunea microorganismelor care se asociază cu plantele cultivate, ierarhizarea speciilor de plante selectate din punct de vedere al sensibilității la produsele testate. Capitolul IX este destinat - **Concluziilor Generale** desprinse din cele 8 capitole prezentate. Rezultatele înregistrate pe parcursul elaborării tezei de doctorat au constituit subiectul unor lucrări publicate în reviste cu circulație națională (12) și internațională (7 din care 4 ISI), comunicate la manifestări științifice din țară (10) și străinătate (5), sau incluse în proiecte de cercetare cu finanțare internă (2) și europeană (1).

CONTRIBUTIONS IN THE FIELD OF LIGNIN MODIFICATION THROUGH HYDROXYMETYLATION AND EPOXYDATION REACTIONS

Author: Adina-Mirela Căpraru

Superviser: Valentin I. Popa, Chem.Eng.PhD.Prof.

“Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, Blvd. Mangeron No.71.700050, Iasi, Romania

Researches carried out in this thesis dealt mainly with the modification of lignin by hydroxymetylation and epoxydation reactions. The utilization of modified lignin products was achieved by the formation of biocides systems based on copper complexes and as plant growth stimulators. The thesis is divided into two parts: **Part I -review of literature** and **Part II - experimental data**, organized into nine chapters. In the three chapters of first part of the thesis a review of literature is presented, being required to approach experimental design and data discussion. In Chapter IV the five types of studied lignins (offered by Granit company-Switzerland) are presented along with the methods and techniques used to characterize them. In chapter V- *Modification of lignin products by hydroxymetylation reaction*, the optimal conditions from the temperature and pH point of view were established with the aim to obtain a maximum content of functional groups. Additional information on the changes produced during the hydroxymetylation reaction were obtained using spectral techniques such as FTIR, UV-VIS, fluorescence and $^1\text{H-NMR}$. High performance steric exclusion chromatography provided information on changes in polymolecularity of hydroxymethylated derivatives according to the substrate reactivity and the possible crosslinking reactions were discussed. Results of thermogravimetric analysis have concluded that the hydroxymethylated lignins are thermally more stable, which is an important aspect in their subsequent applications. The sixth chapter presents - *Modification of lignin products by the reaction of epoxydation*, which was intended to evaluate the influence of temperature and mass ratio of lignin and sodium hydroxide to a constant reaction time (three hours) on the characteristics of synthesized derivatives. The applied reraction lead, after separation of the reaction products, in obtaining of two phases with different characteristics depending on the lignin substrate used. In the case of commercial products Protobind it was observed nanoparticles in liquid appearance resulting after isolation epoxydized lignins. To characterize these products the techniques presented in Chapter IV were used. Chapter VII - *Obtaining nanoparticles based on modified lignin*, presents the results concerning lignin modification carried out under special conditions of hydroxymetylation and epoxydation to obtain nanoparticles. The products were characterized in terms of spectral (FTIR) and size distribution. Chapter VIII - *Application of modified and unmodified lignins*, presents the results obtained in the formation of biocides systems based on unmodified / modified lignin and copper complexes. Biocides obtained were used to treat birch veneer in order to determine its biological stability. Lignin products have been used and studied in investigations of how the unmodified and modified lignin biodegradation in soil influence plants growth. The objectives were focused on the establishing biological stability of lignin derivatives and their transformations in soil, highlighting the stimulation/inhibition of plants growth by the degradation products resulted under the action of microorganisms associated with crop plant species selected. Chapter IX presents - *General conclusions*. Results obtained from this research work presented in this doctoral thesis were partially published in differnt journals and presented as poster or oral communications at various national and international conferences.