

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către _____

Vă facem cunoscut că, în ziua de 8 noiembrie 2013 la ora 12⁰⁰ în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **"SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA MICRO ȘI NANOPARTICULELOR REZULTATE PRIN MODIFICAREA LIGNINEI"** elaborată de domnul **Iulian Andrei Gîlcă** în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul INGINERIE CHIMICĂ.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

președinte: Prof. univ. dr. ing. Teodor Măluțan
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
conducător științific: Prof. univ. dr. ing. Valentin I. Popa
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
membru: Prof. univ. dr. chim. Georgeta Lucia Dumitrescu
Universitatea „Transilvania” din Brașov
membru: Dr. C.St. I Cornelia Vasile
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași
membru: Prof. univ. dr. ing. Dan Gavrilesu
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

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.

RECTOR,
Prof.univ.dr.ing.ION GIURMA



Secretar universitate,

Ing.Cristina Nagiț



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



SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA MICRO ȘI NANOPARTICULELOR REZULTATE PRIN MODIFICAREA LIGNINEI

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Profesor emerit dr. ing. Valentin I. Popa

Membru corespondent al ASTR

Doctorand:

Ing. ec. Iulian Andrei Gîlcă



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMPOSORU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013

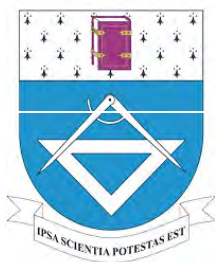


MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" IAȘI



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



SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA MICRO ȘI NANOPARTICULELOR REZULTATE PRIN MODIFICAREA LIGNINEI

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Profesor emerit dr. ing. Valentin I. Popa

Membru corespondent al ASTR

Doctorand:

Ing. ec. Iulian Andrei Gîlcă

IAȘI - 2013



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSONELOR VÂRSTNICE
AMPOSORU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN
IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407.

Proiectul **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407, este un proiect strategic care are ca obiectiv general *„Aplicarea de strategii manageriale, de cercetare și didactice destinate îmbunătățirii formării inițiale a viitorilor cercetători prin programul de studii universitare de doctorat, conform procesului de la Bologna, prin dezvoltarea unor competențe specifice cercetării științifice, dar și a unor competențe generale: managementul cercetării, competențe lingvistice și de comunicare, abilități de documentare, redactare, publicare și comunicare științifică, utilizarea mijloacelor moderne oferite de TIC, spiritul antreprenorial de transfer al rezultatelor cercetării. Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare și inovare va contribui pe termen lung la formarea doctoranzilor la nivel european cu preocupări interdisciplinare. Sprijinul financiar oferit doctoranzilor va asigura participarea la programe doctorale în țara și la stagii de cercetare în centre de cercetare sau universități din UE. Misiunea proiectului este formarea unui tânăr cercetător adaptat economiei de piață și noilor tehnologii, având cunoștințe teoretice, practice, economice și manageriale la nivel internațional, ce va promova principiile dezvoltării durabile și de protecție a mediului înconjurător.”*

Proiect finanțat în perioada 2010 - 2013

Finanțare proiect: **16.810.100,00 RON**

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihai BUDESCU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

Mulțumiri

Profundă recunoștință și cele mai sincere mulțumiri, pentru îndrumări și sprijin acordat la elaborarea tezei de doctorat, tuturor celor care au fost alături de mine.

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

1. INTRODUCERE.....	6
2. PREZENTAREA TEMEI DE CERCETARE ȘI OBIECTIVELE URMĂRITE	8
3. LIGNINA, BIORESURSĂ CU POSIBILITĂȚI MULTIPLE DE UTILIZARE	12
3.1. Stadiul actual al studiilor privind separarea și modificarea ligninei.....	12
3.1.2. Metode de separare a ligninei.....	17
3.1.3 Lignina tehnică rezultată în urma proceselor de dezincrustare.....	18
3.1.4. Reacțiile ligninei	21
3.1.5. Reacții de modificare a ligninei pentru obținerea nanoparticulelor	23
3.2. Utilizări ale ligninelor	29
4. PARTEA EXPERIMENTALĂ.....	33
4.1. Materiale	33
4.2. Metode.....	35
4.2.1. Biorafinarea deșeurilor rezultate în urma prelucrării plantelor textile, prin procedee organosolv în vederea separării principalilor componenți.....	35
4.2.2 Metoda de separare a ligninelor din soluția de fierbere și reciclarea reactivului de fierbere.....	38
4.2. 3. Obținerea de nanoparticule pe bază de lignină prin metode chimice	39
4.2.3.1. Metoda bazată pe reacția de hidroximetilare a ligninei	39
4.2.3.2. Metoda de epoxidare a ligninei.....	41
4.2.4. Metoda de obținere a nanoparticulelor cu ajutorul ultrasunetelor	42
4.2.5. Metoda de testare a biostabilității furnirului tratat cu nanodispersii pe bază de lignină.....	43
4.2.6. Metoda de obținere și testare a bioregulatorilor de creștere pe bază de lignină	43
4.3. Tehnici de analiză și metode de caracterizare a produselor sintetizate.....	45
4.3.1. Analiza dimensională	45
4.3.2. Determinarea unghiului de contact.....	45
4.3.3. Spectroscopia FTIR.....	46
4.3.4. Spectroscopia UV-VIS	46
4.3.5. Rezonanța magnetică nucleară (RMN).....	47
4.3.6 Cromatografia pe gel permeabil (GPC).....	49
4.3.7. Analiza ligninei folosind tehnica SEM-EDAX	50
4.3.8. Caracterizare morfologică a ligninei folosind microscopia electronica de transmisie (TEM).....	50
4.3.9. Metoda pentru determinarea pierderilor de masă	50
5. REZULTATE ȘI DISCUȚII	51
5.1. Caracterizarea ligninelor obținute prin procedee organosolv	51
5.2. Studiu privind optimizarea reacției de hidroximetilare pentru obținerea de nanoparticule	60
5.3. Caracterizarea ligninelor modificate prin ultrasonare	70
5.4. Obținerea și caracterizarea nanoparticulelor pe bază de lignină și ioni metalici.....	83
5.5. Studii privind obținerea și caracterizarea unor agenți tensioactivi pe bază de lignină sulfonată.....	88
5.6. Studii privind funcționalizarea suprafețelor de lemn în vederea tratării cu nanoparticule pe bază de lignină.....	92
5.7. Utilizarea unor derivați de lignină epoxidați sub formă de nanoparticule în sisteme biocide	103
5.8. Studiu asupra proprietăților biocide ale unor nanoparticule pe bază de lignine hidroximetilate și ultrasonate	109
5.9. Bioregulatori pe bază de lignină sub formă de nanodispersii utilizați în creșterea plantelor	112
5.10. Influența nanodispersiilor pe bază de lignină asupra dezvoltării explantelor de <i>Lavandula angustifolia</i> Mill.	116
6.Concluzii	119
BIBLIOGRAFIE.....	121

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă pe scurt capitolele, concluziile generale, activitatea științifică și bibliografia selectivă. La redactare, pentru capitole, subcapitole, figuri, scheme și tabele s-au păstrat notațiile utilizate în textul tezei de doctorat.

1. INTRODUCERE

Este cunoscut faptul că produsele de sinteză sunt greu biodegradabile, se acumulează în aer, sol și apă, fiind nevoie de zeci de ani pentru eliminarea lor. Problemele de mediu create de produsele de sinteză utilizate pentru combaterea unor microorganisme au adus în actualitate nevoia obținerii unor compuși pe bază de produse naturale, menite să le substituie.

Folosirea particulelor de dimensiuni nano permite evidențierea unor efecte chimice, fizice și biologice ce nu se manifestă la particule cu dimensiuni mai mari de 100 nm. Suprafața specifică mare a nanomaterialelor permite utilizarea efectelor imposibil de atins în afara acestui domeniu.

Lignina conferă lemnului protecție împotriva atacului diverselor microorganisme și de aceea introducerea ei în sisteme biocide alături de alți compuși este o alternativă viabilă la produsele de sinteză, dăunătoare mediului înconjurător. Utilizarea pe scară largă a lemnului în diferite domenii și stabilitatea sa relativ redusă la acțiunea factorilor de mediu presupune folosirea unor compuși chimici pentru protecție împotriva atacului agenților biologici.

Instabilitatea dimensională a lemnului este o consecință a higroscopicității sale, respectiv a capacității sale de a absorbi sau desorbi vapori de apă din atmosferă, realizând astfel un echilibru, permanent variabil, între umiditatea sa și cea a mediului în care este păstrat. O creștere excesivă a umidității și temperaturii influențează semnificativ și stabilitatea biologică a lemnului.

Tratarea lemnului prin reacții chimice sau prin impregnare cu substanțe chimice determină modificarea însușirilor acestuia, deoarece se obțin în mod real alte materiale derivate din lemn (Măluțan et al. 2007). De aceea, în prezent se studiază găsirea unor soluții care să se bazeze pe proprietățile unor compuși naturali a caror stabilitate biologică este cunoscută. Din acest punct de vedere, prezintă interes lignina și compușii polifenolici, iar elucidarea mecanismelor prin care aceștia acționează va permite elaborarea unor sisteme care să substituie sau să suplimenteze produsele folosite în prezent (Maluțan și Popa 2007, Popa et al. 2007). În același timp, sunt analizate posibilitățile de realizare a unor sisteme de bioprotecție solubile în apă și compatibile cu mediul înconjurător.

Se știe că produsele metabolismului secundar (lignina, polifenolii) sunt incluse în mecanismele de apărare pe care plantele le-au dezvoltat împotriva microorganismelor patogene sau nepatogene. Pe de altă parte, compușii menționați pot rezulta ca produse secundare ale industriei de prelucrare chimică a lemnului sau din tehnologiile de valorificare complexă a biomasei. În același timp, aplicarea compușilor pe bază de ioni metalici în protecția lemnului, datorită caracterului lor antifungic este cunoscută și folosită de mai mult timp. Aceste motive au determinat într-o primă etapă studiul interacțiunii lemnului de mesteacăn sub formă de furnir cu

unele produse pe bază de lignină nemodificată sau modificată alături de compuși ai cuprului și zincului. Existând posibilitatea de formare a unor complecși între produsele luate în studiu și ioni de cupru sau zinc (Gîlcă et al. 2011a)

Cercetarea are drept scop dezvoltarea nanoștiințelor și nanotehnologiilor prin obținerea de nanoparticule pe bază de lignină, caracterizarea lor și utilizarea acestora în sisteme biocide, aplicate la suprafață, în vederea creșterii biostabilității lemnului.

2. PREZENTAREA TEMEI DE CERCETARE ȘI OBIECTIVELE URMĂRITE

Nanoștiințele cât și nanotehnologiile sunt considerate domenii prioritare ale tuturor programelor de cercetare/dezvoltare, la nivel național și internațional. Acestea au permis obținerea de noi produse cu proprietăți speciale, proprietăți imposibil de atins la compuși ce au dimensiuni în afara domeniului nano.

Lucrarea dezvoltă domeniul valorificării superioare a biomasei vegetale, în particular a nanoparticulelor pe bază de lignină, nanoparticule ce pot fi utilizate în obținerea unor sisteme de biocizi și a unor materiale compozite. Produsele obținute provin dintr-o materie primă regenerabilă și sunt biodegradabile. Dezvoltarea acestor produse are drept scop substituirea clasicele produse de sinteză ce au un impact negativ asupra mediului înconjurător.

<http://cordis.europa.eu/technology-platforms/>, <http://cordis.europa.eu/nanotechnology>

Obiectivele generale: - Dezvoltarea nanoștiințelor și nanotehnologiilor

Obiectivele specifice:

- Obținerea de nanoparticule pe bază de lignină,
- Utilizarea de lignine comerciale (din paie de grâu L1 și iarbă L2) și lignine provenite de la delignificările (dezincrustările) organosolv pentru sintetizarea nanoparticulelor,
- Caracterizarea ligninelor obținute,
- Caracterizarea nanoparticulelor pe bază de lignină, din punct de vedere al proprietăților fizice și chimice, la scară nano,
- Obținerea de biocizi utilizând nanolignine (figura 1).

În studiile realizate s-au folosit lignine comerciale din paie de grâu, iarbă Sarkanda și lignine separate prin biorafinarea deșeurilor rezultate în urma prelucrării plantelor textile (câneapă), prin procedee organosolv. Pentru fracționarea principalilor componenți ai puzderiilor de câneapă, celuloza și lignina, s-a elaborat o metodă de separare ce implică folosirea glicerinei, produs secundar ce rezultă în urma fabricării biodieselului din uleiul separat din semințele de câneapă. În același timp a fost propusă o schemă de recuperare a reactivului de fierbere și a ligninei. Celuloza obținută a fost caracterizată din punct de vedere al proprietăților papetare, rezultatele obținute fiind publicate (Gilca et al. 2011b), dar nu sunt incluse în prezenta teză.

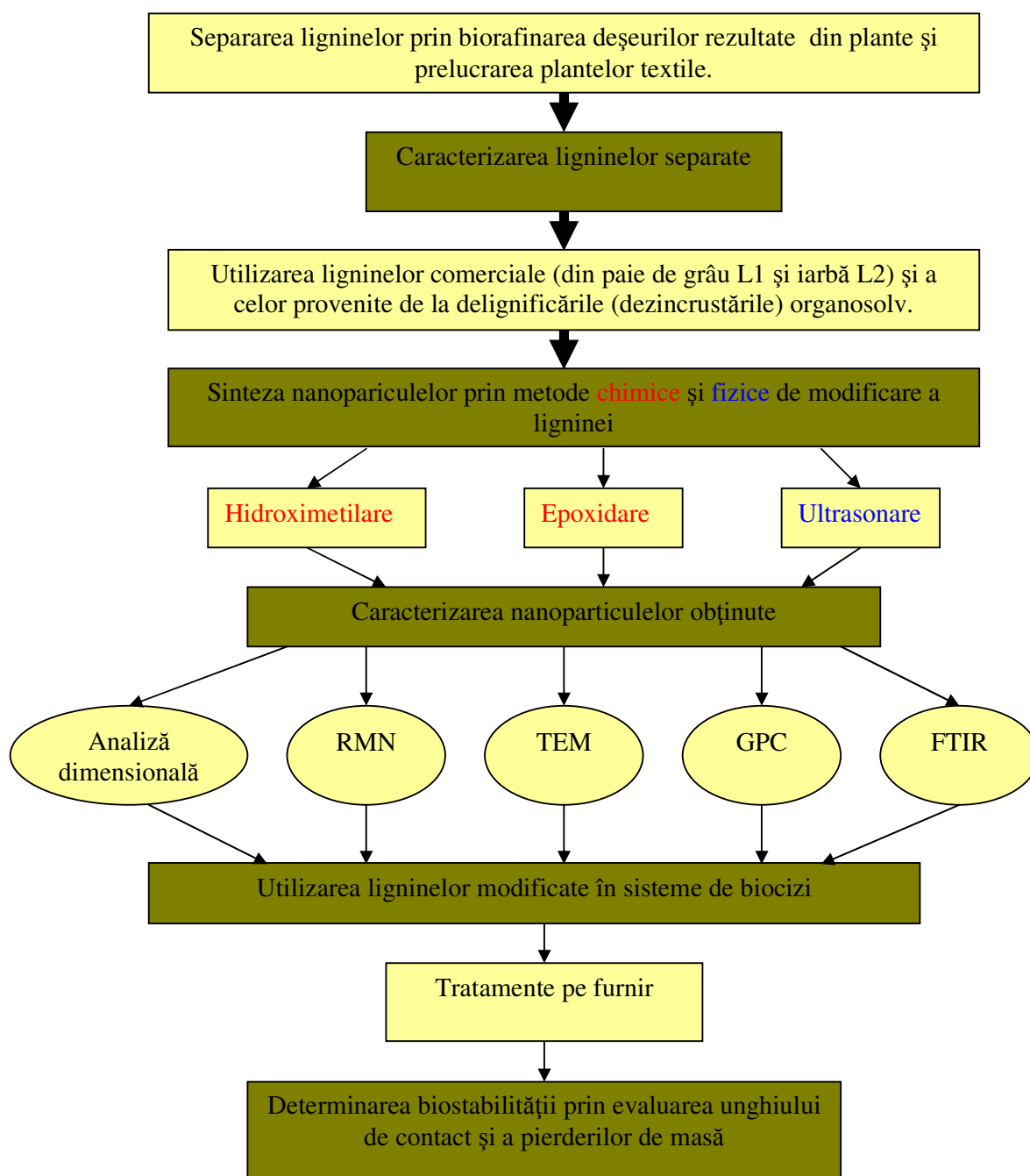


Figura 1. Planul experimental

O atenție specială a fost acordată ligninei obținută prin procedeele enumerate mai sus în vederea utilizării ei ca material de bază pentru sinteza de nanoparticule. Lignina astfel separată a fost caracterizată cu ajutorul spectroscopiei UV-VIS, FTIR, ^{31}P -NMR, cât și din punct de vedere al distribuției masei moleculare prin cromatografie pe gel permeabil, GPC.

Pentru obținerea de nanoparticule pe bază de lignină s-au utilizat atât metode chimice (reacții de modificare: hidroximetilare, epoxidare), cât și metode fizice (iradiere cu ultrasunete). Pornind de la metoda lui Schilling de a sintetiza particule submicronice ($\sim 300 \text{ \AA}$) pe bază de lignină (Schilling și Charleston 1993) s-a urmarit prin modificarea parametrilor de reacție (pH, temperatură și raportul lignină/aldehidă) stabilirea unor condiții optime (din punct de vedere dimensional) care să permită obținerea de particule cu dimensiuni cât mai apropiate de domeniul nano. Cecetările efectuate în acest sens au dus la sinteza de micro și nanoparticule și la elaborarea unui model matematic care să descrie reacția de hidroximetilare.

În cazul reacției de epoxidare, nanodispersiile au fost observate în supernatantul rezultat în urma epoxidării a trei tipuri de lignină comercială (Protobind 1000, Protobind 2000, Protobind 3000) (Popa et al. 2012). Aceste nanodispersii au fost caracterizate din punct de vedere dimensional în vederea utilizării în sisteme biocide pentru protecția lemnului.

Pe lângă aceste metode chimice de sinteză s-a elaborat de asemenea, o metodă care să permită obținerea de nanoparticule din lignină fără a modifica în mod semnificativ atât compoziția cât și structura acesteia (Gîlcă et al. 2011c).

După ce au fost sintetizate, ligninele sub formă de nanoparticule au fost caracterizate morfologic (TEM) și din punct de vedere al distribuției medii dimensionale a particulelor. Modificările de natură structurală și compozițională au putut fi evaluate prin analize FTIR, SEM-EDAX, ^{31}P -NMR și GPC.

Un alt scop al cercetărilor a fost introducerea ligninelor sub forma de nanodispersii în sisteme de biocizi cu, care au fost tratate diferite tipuri de lemn. Pentru testele de biostabilitate s-au folosit trei tipuri de lemn: mesteacăn, plop și stejar. Biostabilitatea a fost evaluată prin determinarea pierderilor de masă și a unghiului de contact cu apa.

Totodată au fost obținute rezultate preliminare în ceea ce privește funcționalizarea suprafețelor de lemn pe care au fost aplicate tratamentele. În acest sens probe de furnir de plop și stejar au fost iradiate laser în vederea creșterii caracterului hidrofil sau hidrofob al acestor suprafețe funcție de utilizările ulterioare.

O parte din datele experimentale au fost obținute în laboratoarele Departamentului de Știință și Tehnologie Chimică din cadrul Universității „Tor Vergata”, Roma sub îndrumarea doamnei doctor Claudia Crestini și ale Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași. Rezultatele experimentale au fost diseminate în 12 lucrări (din care 2 publicate, 1 sub evaluare, 1 spre publicare, în reviste cotate ISI și 8 în reviste naționale, recunoscute CNCSIS, cotate B⁺/BDI sau în volumele unor conferințe) sau comunicate la manifestări interne și internaționale - 13 lucrări. De asemenea unele din contribuții au fost valorificate în acțiunile COST 0901 și COST Forests, their Products and Services - Annual Progress Conference 2013.

4.3. Tehnici de analiză și metode de caracterizare a produselor sintetizate

4.3.1. Analiza dimensională

Distribuția dimensiunilor medii ale nanoparticulelor sintetizate se poate analiza folosind aparatul Shimadzu SALD 7001. În cadrul analizei se fac o serie de aproximări: particulele ce urmează a fi măsurate sunt sferice, suspensia de particule este diluată, proprietățile optice ale particulelor și ale mediului înconjurător sunt cunoscute, particulele sunt omogene.

4.3.2. Determinarea unghiului de contact

Măsurarea unghiului de contact a fost realizată în regim static la temperatură constantă și umiditate controlată. Astfel, pe suprafața analizată a fost plasată picătură de apă bidistilată (4 μL) și s-au preluat imagini la intervale de timp simetrice până la absorbția totală a acesteia. Analizele au fost efectuate cu aparatul CAM-200 KSV- Finland și pentru fiecare probă s-au înregistrat 5 determinări în diferite locuri de pe suprafața analizată. Variația unghiului de contact în timp a fost obținută din media aritmetică a celor cinci determinări.

4.3.3. Spectroscopia FTIR

Spectrele în infraroșu a fost obținute cu aparatul Digilab Scimitar FTS 2000, la o rezoluție de 4 cm^{-1} , 64 scanări. Probele supuse analizelor au fost introduse anterior în pastile de KBr.

4.3.4. Spectroscopia UV-VIS

Spectrele UV-VIS prezentate în teză au fost înregistrate cu aparatul Jasco V550.

4.3.5. Rezonanța magnetică nucleară (RMN)

Probele supuse analizelor ^{31}P -RMN au fost derivatizate în prealabil cu 2-cloro 1, 3, 2-dioxofosfolan sau 2-cloro-4, 4', 5, 5'-tetrametil-1, 3, 2-dioxofosfolan. (Argyropoulos 1994, Granata și Argyropoulos 1995). Aproximativ 20 mg probă se dizolvă în 10 mL amestec piridină/cloroform (1,6:1), apoi se adaugă 2-cloro 1, 3, 2-dioxofosfolan sau 2-cloro-4, 4', 5, 5'-tetrametil-1, 3, 2-dioxofosfolan (100 μL) și standardul (1 mmol colesterol + $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) (100 μL). Analizele au fost efectuate pe un aparat RMN Bruker 300 NMR, 256 scanari.

4.3.6 Cromatografia pe gel permeabil (GPC)

Înainte de a fi injectate în cromatograf probele de lignină aflate în studiu sunt acetilate cu bromură de acetil în mediu de acid acetic (Lu și Ralph 1998). Se iau aproximativ 5 mg proba se suspendă într-un mL acid acetic, apoi se adaugă 100 μL bromură de acetil. Amestecul este supus agitării timp de 2 ore la temperatura camerei apoi se evaporă la 75°C . După evaporare proba se dizolvă în THF și se injectează 15 μL în cromatograf. Analizele au fost efectuate folosind un aparat Shimadzu LC 20AT, echipat cu un detector tip rețea de diode în domeniul ultraviolet SPD

M20A, la lungimea de undă 280 nm. Sistemul este echipat cu două coloane legate în serie de tipul Agilent PL gel MIXED-D. Pentru calibrarea sistemului s-au folosit standarde de polistiren.

Pentru analizele în care nu se folosește ca eluent un solventul organic s-a utilizat o soluție tampon pH 12. O cantitate 50 mg de probă a fost dizolvată în 20 mL soluție tampon pH 12, apoi din această soluție s-a injectat în coloană 15 µL. În acest scop s-a folosit un sistem tip Varian echipat cu o coloană tip a TSK-gel GMPWxl, absorbanta fiind citită la lungimea de undă 280 nm. Pentru etalonare s-a utilizat sarea de sodiu a acidului polistirensulfonic.

4.3.7. Analiza ligninei folosind tehnica SEM-EDAX

Investigațiile de microscopie electronică (SEM-EDAX) s-au efectuat pe un aparat de tipul Quanta 2001, microscop electronic de baleiaj echipat cu sistem EDAX. Această metodă detectează razele X, produse ca urmare a interacțiunilor dintre fasciculul de electroni și probă. În acest mod se poate urmări o distribuție a diferitelor elemente chimice prezente în probă.

4.3.8. Caracterizare morfologică a ligninei folosind microscopia electronica de transmisie (TEM)

O cantitate de probă sub forma de nanodispersie a fost asezată pe grila acoperită cu carbon folosind o micropipetă. Proba a fost analizată la rezoluție înaltă, 100 KV. Pentru aceasta s-a fost un microscop electronic de transmisie HT7700.

4.3.9. Metoda pentru determinarea pierderilor de masă

Pierderile de masă ale epruvetelor tratate cu produsele sintetizate au fost exprimate în procente față de masa inițială, conform formulei:

$$\% P = \frac{G_i - G_f}{G_f} \cdot 100 \quad (1)$$

în care:

G_i – masa epruvetei înainte de introducere în sol, în grame;

G_f – masa epruvetei la 6 luni după ce a fost scoasă din sol, în grame.

5. REZULTATE ȘI DISCUȚII

5.1. Caracterizarea ligninelor obținute prin procedee organosolv

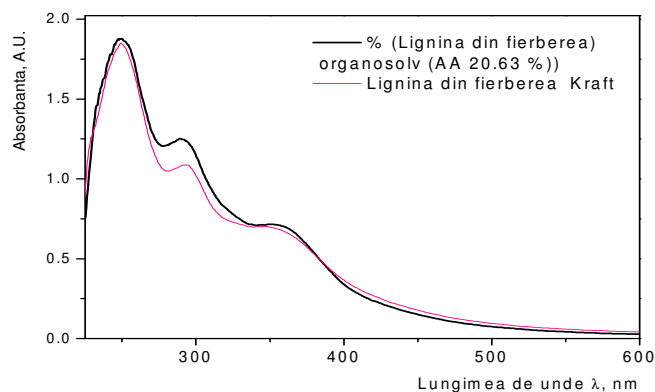


Figura 19. Spectrul UV-VIS al ligninei obținută prin fierberi cu glicerol a puzderiilor de cânepă în comparație cu cel al ligninei separate prin procedeul sulfat

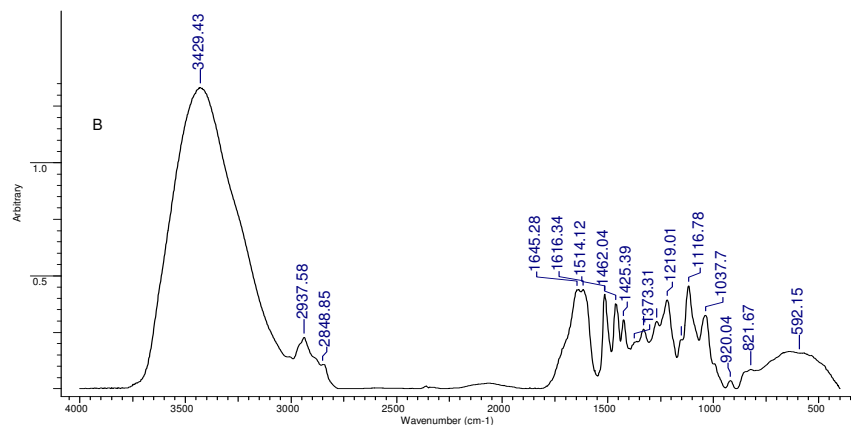


Figura 20. Spectrul FTIR pentru lignina separată din puzderii de cânepă prin fierberi cu glicerol

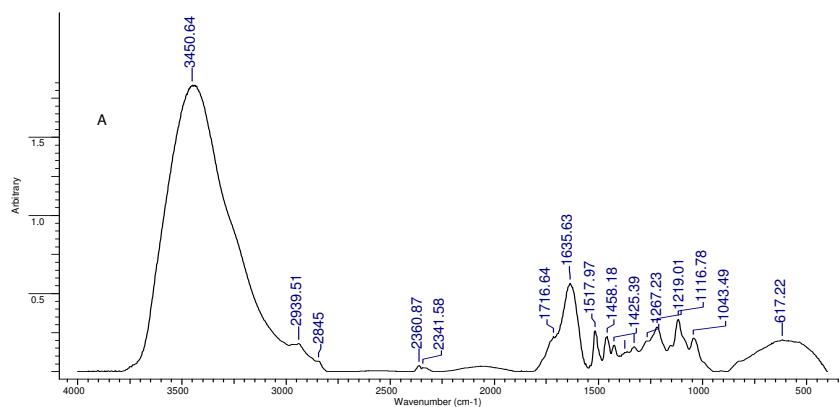


Figura 21. Spectrul FTIR pentru lignina separată din puzderii de cânepă prin procedeul sulfat

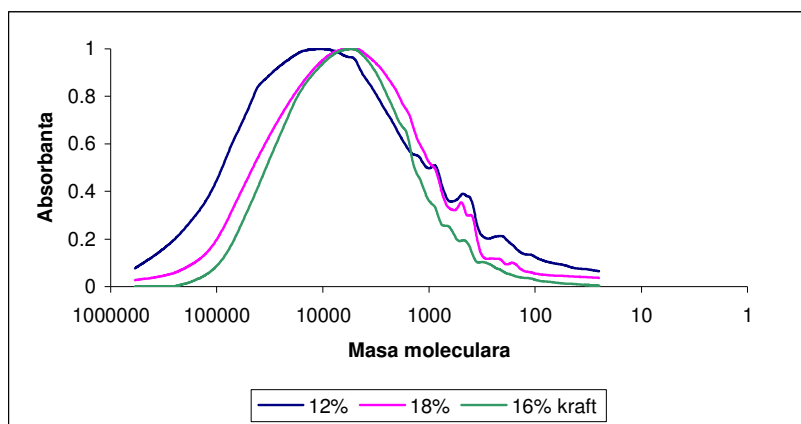


Figura 22. Distribuția maselor moleculare pentru ligninele din plante anuale obținute prin procedeele organosolv (cu adaos de alcalii 12%, 18%), și prin procedeul sulfat (16 % alcalii active) (analize pe probe acetilate)

Tabelul 7. Valoarea maselor moleculare pentru ligninele acetilate separate din puzderii de cânepă folosind glicerol cu adaos diferit de alcalii și procedeul sulfat

Tipul de lignină separat,cu concentrații diferite de alcalii	Mw (masa moleculară medie gravimetrică, g/mol)	Mn (masa moleculară medie numerică, g/mol)	IP (indicele de polidispersitate)
12%	178272	34125	5,22
18%	125149	20169	6,20
16% sulfat	43411	13633	3,18

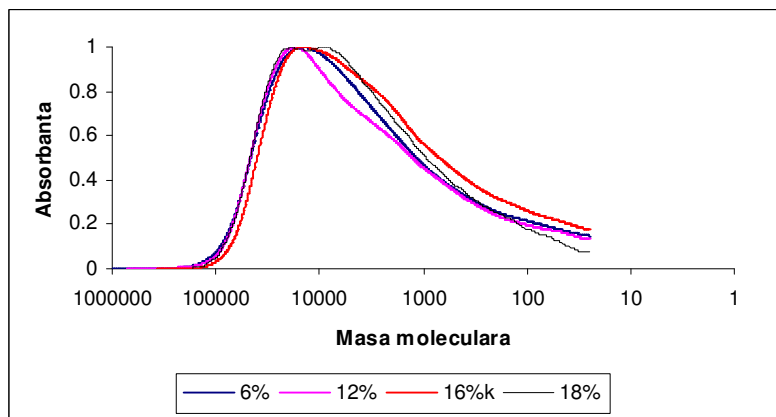


Figura 23. Distribuția maselor moleculare pentru ligninele din plante anuale obținute prin procedeele organosolv (6%, 12%, 18%), și sulfat (16 % alcalii active) (analize pe probe neacetilate)

Tabelul 8. Valoarea maselor moleculare pentru ligninele separate din puzderii de cânepă folosind glicerol cu adaos diferit de alcalii, neacetilate

Tipul de lignină analizat,cu concentrații diferite de alcalii	Mw (masa moleculară medie, g/mol)	Mn (masa moleculară medie numerică, g/mol)	IP (indicele de polidispersitate)
6%	101691	14178	7,52
12%	43243	12830	3,37
18%	33127	11835	2,79
16% sulfat	26176	9688	2,70

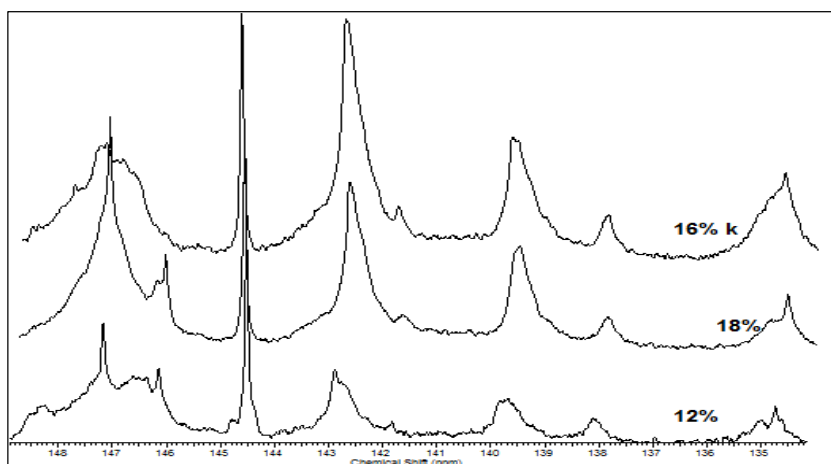


Figura 24. Spectrele ^{31}P -RMN pentru ligninele din puzderii de cânepă separate cu diferite adaosuri de alcalii active (12%, 18%) și pentru lignina obținută prin fierbere sulfat (16% k), derivatizate cu 2-cloro-4, 4', 5, 5'-tetrametil-1, 3, 2-dioxofosfolan

Tabelul 9. Conținutul de grupe funcționale alifaticе, condensate, fenolice și carboxilice determinate pentru ligninele din puzderii de cânepă izolate cu diferite adaosuri de alcalii active (12%, 18%) și pentru lignina obținută prin fierbere sulfat (16% k), derivatizate cu 2-clor-4, 4', 5, 5'-tetrametil-1, 3, 2-dioxofosfolan

Grupe funcționale, mmol/g	Probe		
	12%	18%	16% k
OH alifaticе	2.33	4.30	2.80
OH condensate	1.11	2.85	3.17
OH guaiacil	0.57	1.30	1.41
<i>p</i> -OH fenil	0.22	0.27	0.31
carboxilice	0.34	0.49	0.99

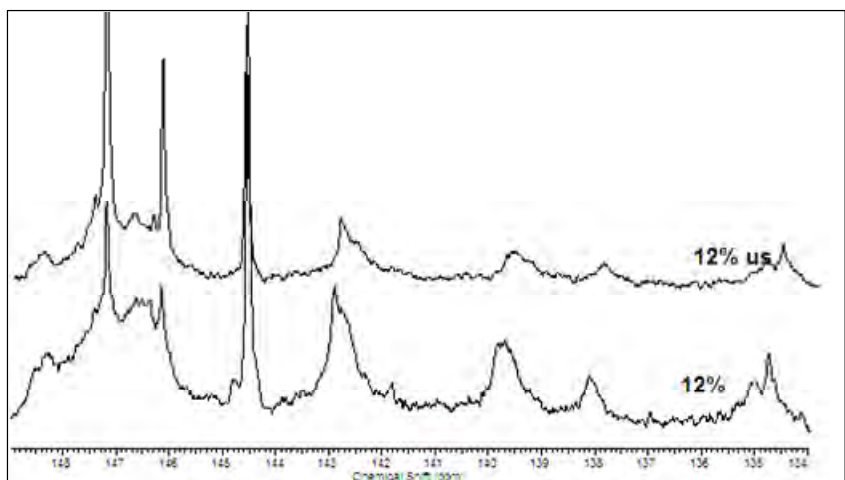


Figura 25. Spectrele ^{31}P -RMN pentru lignina separată din puzderii de cânepă (12%, (adaos alcalii)) și pentru lignina (12% us) sub formă de nanoparticule, derivatizate cu 2-clor-4, 4', 5, 5'-tetrametil-1, 3, 2-dioxofosfolan

Tabelul 10 Conținutul de grupe funcționale alifatic, condensate, fenolice și carboxilice determinate pentru lignina izolată din puzderii de cânepă (12%, (adaos alcalii)) și pentru lignina (12% us) sub formă de nanoparticule, derivatizate cu 2-clor-4, 4', 5, 5'-tetrametil-1, 3, 2-dioxofosfolan

Grupe funcționale, mmol/g	Probe	
	12%	12% us
OH alifatic	2.33	3.20
OH condensate	1.11	0.96
OH guaiacil	0.57	0.38
<i>p</i> -OH fenil	0.22	0.16
carboxilice	0.34	0.29

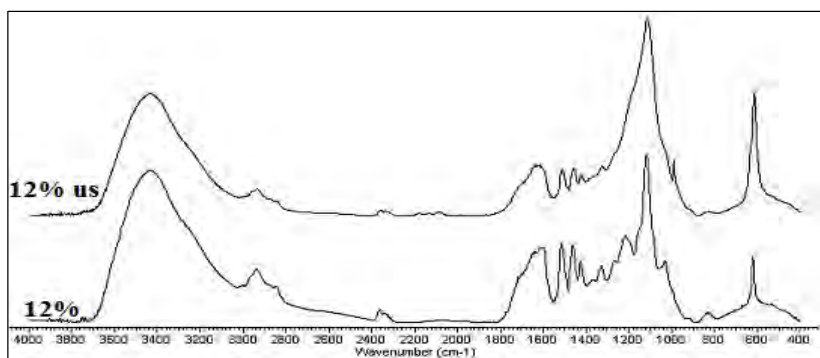


Figura 26. Spectrele FTIR pentru lignina din puzderii de cânepă (12% adaos alcalii) și pentru lignina (12% us) sub formă de nanoparticule

Folosind fierberile organosolv cu glicerină s-a elaborată o metodă proprie de separare a principalilor componenți (celuloză, lignină) din puzderii de cânepă rezultate ca deșeuri în urma procesului tehnologic de obținere a fibrelor textile. Totodată, au fost realizate fierberi sulfat pentru o comparație a celor două procedee de dezincrustare. Celuloza a fost analizată din punct de vedere al proprietăților papetare (Gîlcă et al. 2011b). În același timp pentru separarea ligninei a fost propus un procedeu care permite recuperarea reactivului de fierbere. Lignina astfel izolată a fost supusă investigațiilor spectrale (UV-VIS, FT-IR, ^{31}P -RMN) și cromatografice (GPC) pentru analize calitative și cantitative și evaluarea diferențelor între cele două tipuri de lignină separate prin cele două variante de fierbere, organosolv cu glicerol și sulfat. Pentru evaluarea distribuției maselor moleculare s-au utilizat comparativ două metode de analiză. Una are la bază derivatizarea probelor cu bromură de acetyl și apoi injectarea în cromatograf. Acest procedeu folosește ca eluent un solvent organic (tetrahidrofuran). A doua metodă folosește soluție tampon (pH 12) ca eluent. În acest, caz analizele au fost efectuate pe probe nemodificate. Din unele dintre ligninele separate prin procedee organosolv s-au sintetizat nanoparticule. Produsele de sinteză au fost caracterizate ulterior. S-a constatat ruperea unor legături de tipul β -O-4 sau α -O-4 și a formării de radicali urmare a tratamentului cu ultrasunete.

5.2. Studiu privind optimizarea reacției de hidroximetilare pentru obținerea de nanoparticule

Metoda regresiei liniare multiple (MLR) a fost utilizată pentru a genera ecuația matematică menită să stabilească cele mai bune condiții ale reacției de hidroximetilare din punct de vedere al distribuției dimensionale a nanoparticulelor.

$$z = a_1x_2 - a_{12}xy - a_{11}x - a_{21}y - a_3T^2 + a_{31}T + a_{22}y^2 - a_{13}xT - a_{23}yT + C \quad (2)$$

Unde:

z – dimensiunea medie a particulelor;

x – raportul lignină/aldehidă;

y – pH;

T – temperatura;

50 grade

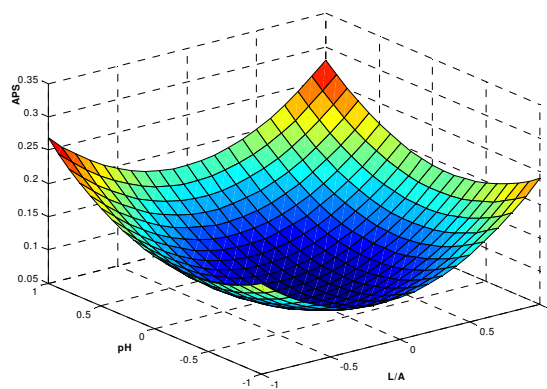


Figura 28. Reprezentarea grafică a suprafeței de răspuns pentru dimensiunile medii ale particulelor pe bază de lignină în funcție de pH și raportul lignină/aldehidă la temperatura de 50°C

72,5 grade

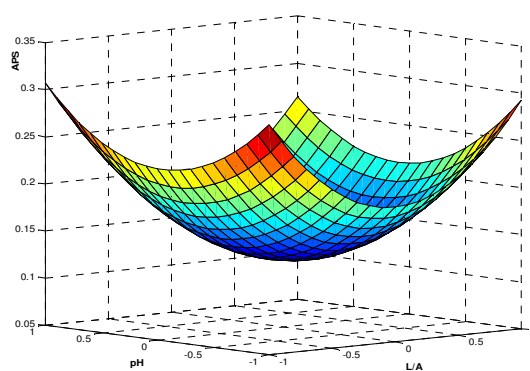


Figura 29. Reprezentarea grafică a suprafeței de răspuns pentru dimensiunile medii ale particulelor pe bază de lignină în funcție de pH și raportul lignină/aldehidă la temperatura de 72.5 °C

90 grade

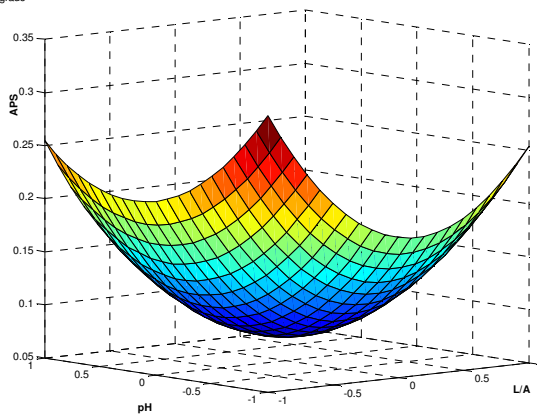


Figura 30. Reprezentarea grafică a suprafeței de răspuns pentru dimensiunile medii ale particulelor pe bază de lignină în funcție de pH și raportul lignină/aldehidă la temperatura de 90 °C

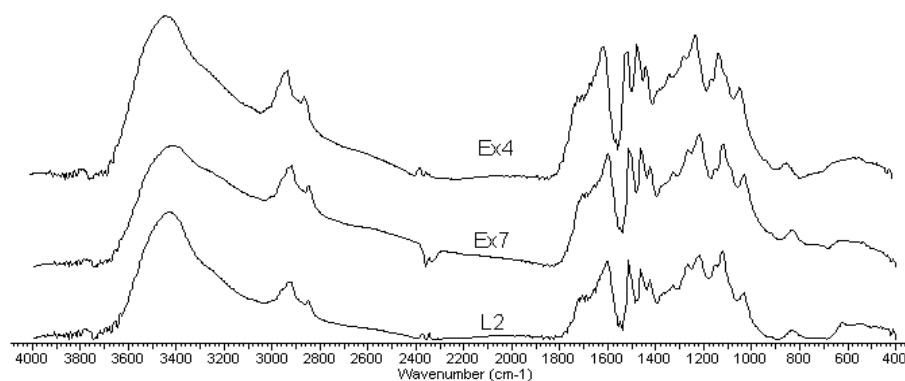


Figura 31. Spectrele FTIR pentru lignina nemodificată din iarbă Sarkanda (L2) și pentru lignina din iarbă Sarkanda hidroximetilată sub formă de nanoparticule derivatiate (Ex4 ,Ex7)

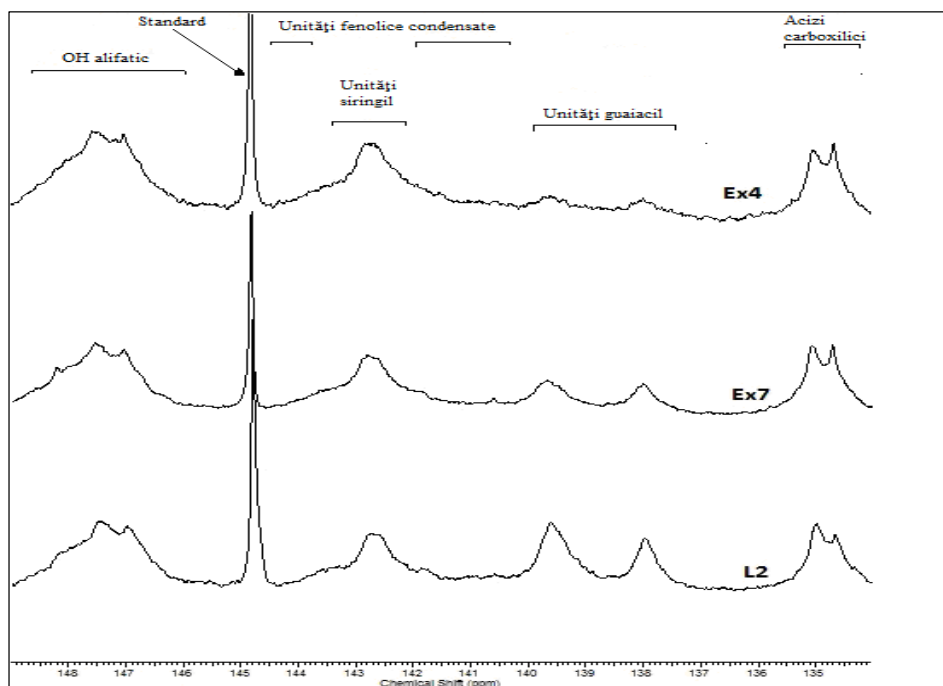


Figura 32. Spectrele ^{31}P -RMN pentru lignina nemodificată din iarbă Sarkanda (L2) și pentru lignina din iarbă Sarkanda (Ex4 ,Ex7) hidroximetilată sub formă de nanoparticule derivatizate cu 2-cloro-4, 4', 5, 5'-tetrametil-1, 3, 2-dioxofosfolane

Tabelul 14. Conținutul de grupe funcționale determinate pentru lignina din iarbă Sarkanda (L2) și pentru ligninele hidroximetilate (Ex4, Ex7) sub formă de nanoparticule, derivatizate cu 2-clor-4, 4', 5, 5'-tetrametil-1, 3, 2-dioxofosfolan

Grupe funcționale, mmol/g	Probe		
	L2	Ex4	Ex7
OH alifatic	1.46	2.47	2.62
OH condensate	1.08	1.92	1.95
OH guaiacil	0.68	0.36	0.67
<i>p</i> -OH fenil	0.38	0.29	0.33
carboxilice	0.65	0.85	1.14

Tabelul 15. Valoarea maselor moleculare pentru ligninele acetilate, (L2) iarbă Sarkanda și hidroximetilate (Ex4, Ex7)

Tipul de lignină analizat	Mw (masa moleculară medie gravimetrică, g/mol)	Mn (masa moleculară medie numerică, g/mol)	IP (indicele de polidispersitate)
L2	190240	17784	10,69
Ex 7	186828	27809	6,71
Ex 4	117333	16273	7,20

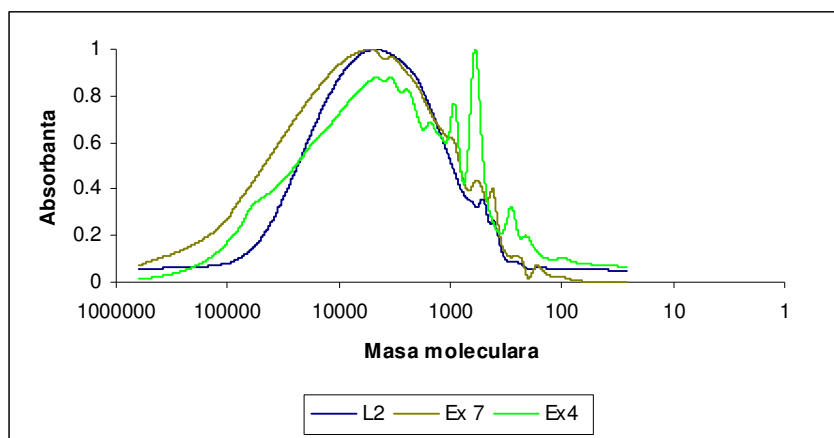


Figura 33. Distribuția maselor moleculare pentru lignina din iarbă Sarkanda (L2), acetilată și a ligninei acetilate sub formă de nanoparticule, obținută prin hidroximetilare (Ex4.Ex7).

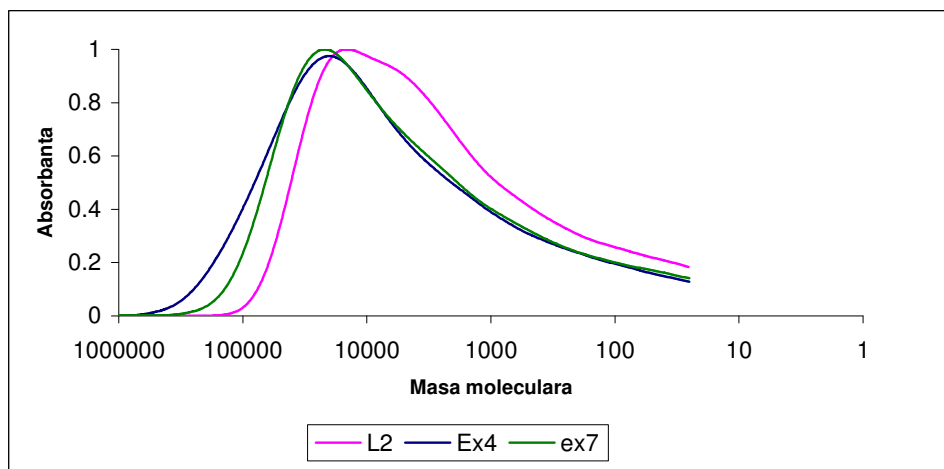


Figura 34. Distribuția maselor moleculare pentru lignina din iarbă Sarkanda (L2), neacetilată și a ligninei neacetilate, sub forma de nanoparticule, obținută prin hidroximetilare (Ex4.Ex7).

Tabelul 16. Valoarea maselor moleculare pentru ligninele neacetilate, (L2) iarbă Sarkanda și hidroximetilate (Ex4, Ex7)

Tipul de lignină analizat	Mw (masa moleculară medie gravimetrică, g/mol)	Mn (masa moleculară medie numerică, g/mol)	IP (indicele de polidispersitate)
L2	135424	14485	9,34
Ex 7	88651	20322	4,36
Ex 4	115883	26409	4,38

Folosind o metodă chimică (hidroximetilare) propusă de Schiling și optimizarea reacției a fost posibilă sintetizarea de nanoparticule pe bază de lignină hidroximetilată. Astfel, a fost obținut un model experimental ce permite stabilirea condițiilor optime de desfășurare a reacției. Parametrii variați au fost raportul lignină/aldehidă, pH-ul și temperatura. Funcția răspuns a fost reprezentată de valoarea medie a dimensiunilor nanoparticulelor. Produsele astfel sintetizate au fost caracterizate din punct de vedere al distribuției medii dimensionale, a maselor moleculare și spectral cu ajutorul spectroscopiei FTIR și ^{31}P -RMN. Reprezentarea grafică a suprafețelor de răspuns indică cele mai bune condiții pentru distribuții dimensionale în domeniu nano: temperatură 72° C, pH=9,8, raportul lignină/aldehidă 1. Atât spectrele FTIR cât și cele ^{31}P -RMN confirmă reacția de hidroximetilare și totodată apariția în structura macromoleculei de lignină a unor unități condensate de tipul difenilmetan. Analiza distribuției maselor moleculare a ligninelor hidroximetilate sub formă de nanoparticule indică o scădere a maselor moleculare medii gravimetrice cât și a maselor moleculare medii numerice pentru ambele metode folosite. Acest fapt este în acord cu datele de literatură (Măluțan et al. 2008b). În cazul indicelui de polidispersitate există mici diferențe între cele două metode de analiză dar aceste diferențe pot fi consecința unor fenomene de asociere între diferite fragmente de lignină.

5.3. Caracterizarea ligninelor modificate prin ultrasonare

În continuare se prezintă rezultate cu privire la modificarea ligninei prin iradiere cu ultrasunete în vederea obținerii de nanodispersii. Este cunoscut faptul că ultrasonarea este o metodă consacrată de sinteză a diferitelor tipuri de nanomateriale (Kim și Kim 2008). În cazul ligninei, un grup de cercetatori polonezi (Zimniewska et al. 2008) au utilizat nanoparticule pe bază de lignină ultrasonată la tratarea unor fibre textile pentru a conferi acestora proprietăți antistatice, antibacteriale și de absorbție a radiațiilor ultraviolete. Cercetarea se referă la posibilitatea de sinteză a nanoparticulelor în câmp de ultrasunete fără a oferi detalii privind metoda folosită. Este cunoscut faptul că ultrasunetele în cazul reacțiilor chimice pot crește reactivitatea cu câteva ordine de mărime (Iordache 2009).

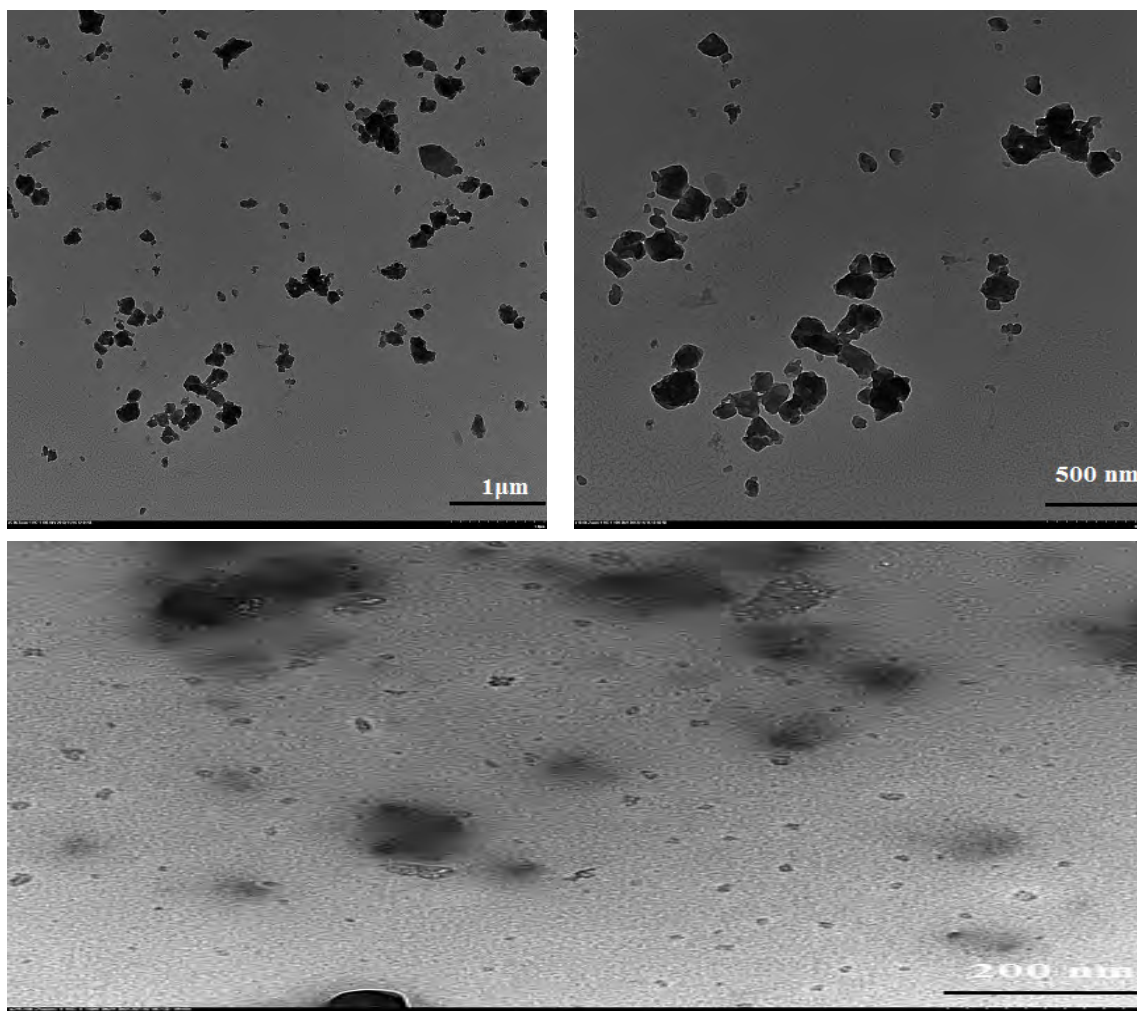


Figura 37. Caracterizarea morfologică a nanoparticulelor din lignină din paie de grâu folosind microscopia electronică de transmisie

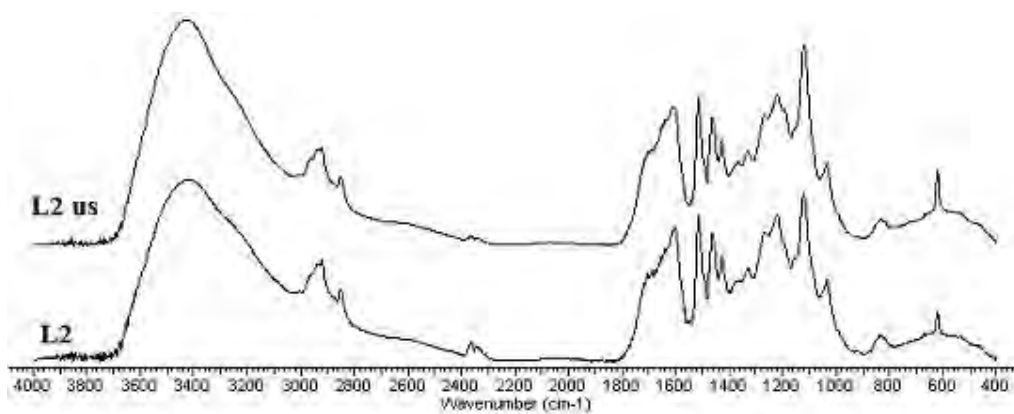


Figura 40. Spectrele FTIR pentru lignina din iarbă Sarkanda (L2) și modificată prin ultrasonare (L2us)

Table 17. Conținutul de grupele funcționale alifaticе, fenolice și carboxilice pentru lignina din paie de grâu (L1) și iarbă Sarkanda (L2) și ligninele ultrasonate (L1us, L2 us), derivatizate cu 2-cloro-1,3,2-dioxofosfolan

<i>Grupe funcționale, mmol/g</i>	<i>Probe</i>			
	<i>L1</i>	<i>L1 us</i>	<i>L2</i>	<i>L2 us</i>
OH alifaticе secundare	3.43	3.68	1.80	2.53
OH alifaticе primare	5.94	8.40	3.57	5.39
OH fenolice	6.34	6.53	3.67	4.63
acizi carboxilici	1.50	1.66	1.69	1.91

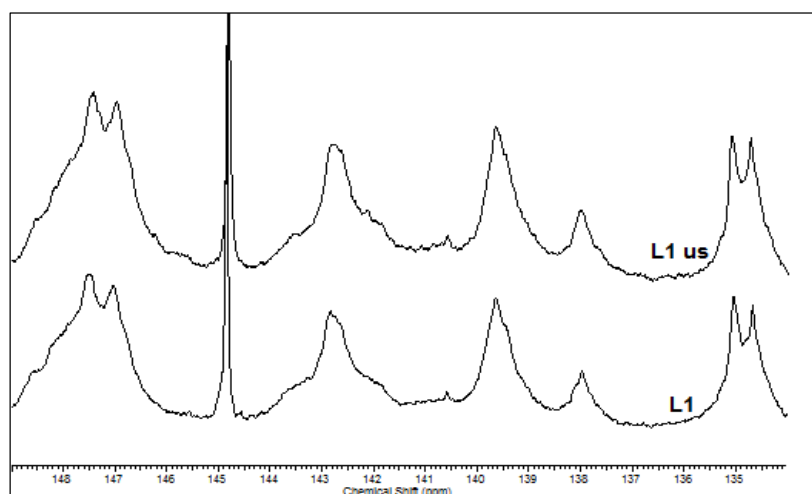


Figura 41. Spectrele ^{31}P -RMN pentru lignina nemodificată din paie de grâu (L1) și pentru lignina (L1us, ultrasonată) sub formă de nanoparticule derivatizate cu 2-cloro-4, 4', 5, 5'-tetrametil-1, 3, 2-dioxofosfolan

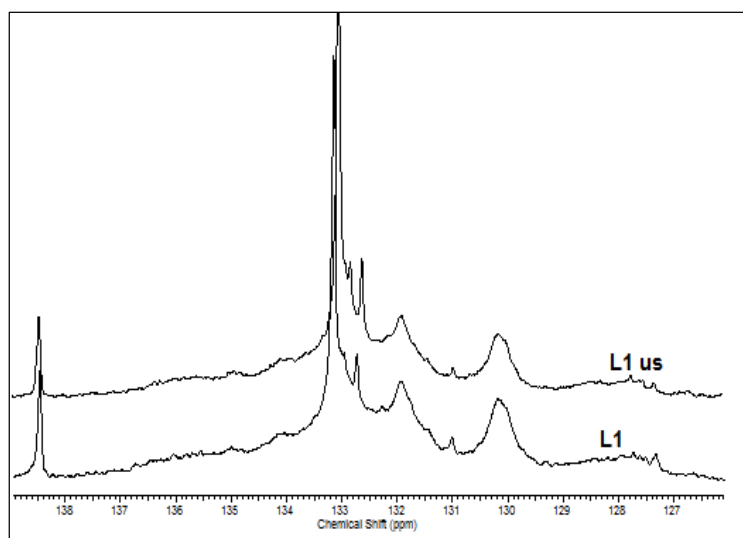


Figura 42. Spectrele ^{31}P -RMN pentru lignina nemodificată din paie de grâu (L1) și pentru lignina (L1us, ultrasonată) sub formă de nanoparticule, derivatizate cu 2-cloro-1, 3, 2-dioxofosfolan

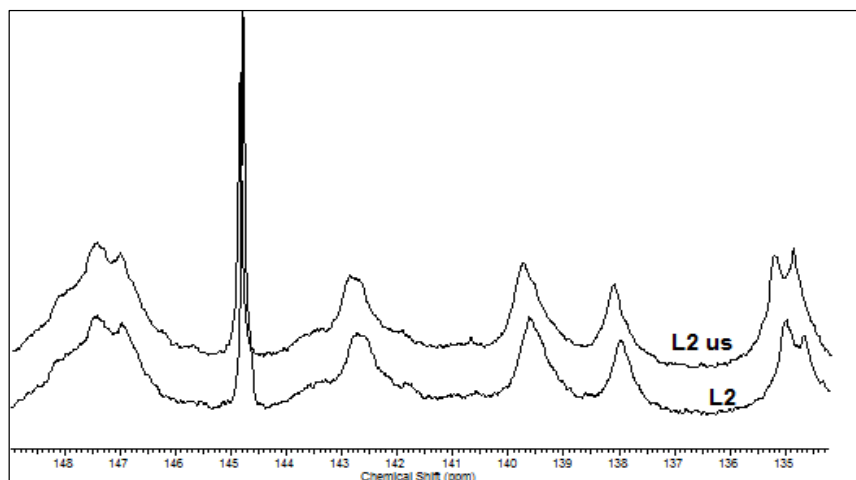


Figura 43. Spectrele ^{31}P -RMN pentru lignina nemodificată din iarbă Sarkanda (L2) și pentru lignina (L2us, ultrasonată) sub formă de nanoparticule 2-cloro-4, 4', 5, 5'-tetrametil-1, 3, 2-dioxofosfolan

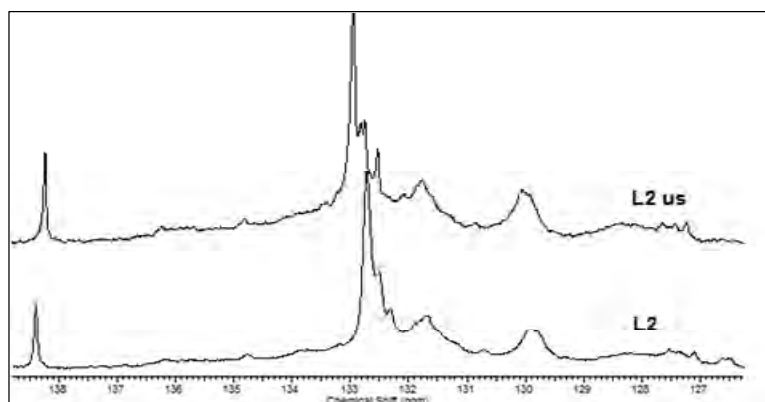


Figura 44. Spectrele ^{31}P -RMN pentru lignina nemodificată din iarbă Sarkanda (L2) și pentru lignina (L2us, ultrasonată) sub formă de nanoparticule, derivatizate cu 2-cloro 1, 3, 2-dioxofosfolan

Table 18. Conținutul de grupele funcționale alifatic, fenolic și carboxilice pentru lignina din paie de grâu (L1) și iarbă Sarkanda (L2) și ligninele ultrasonate (L1us, L2 us), derivatizate 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxofosfolan

Grupe funcționale, mmol/g	Probe			
	L1	L1 us	L2	L2 us
OH alifatic	2.97	3.27	1.55	2.73
OH condensate	1.80	1.93	1.08	1.59
OH guaiacil	1.34	1.20	0.64	1.08
<i>p</i> -OH fenil	0.36	0.31	0.36	0.56
carboxilice	1.13	1.01	0.52	1.17

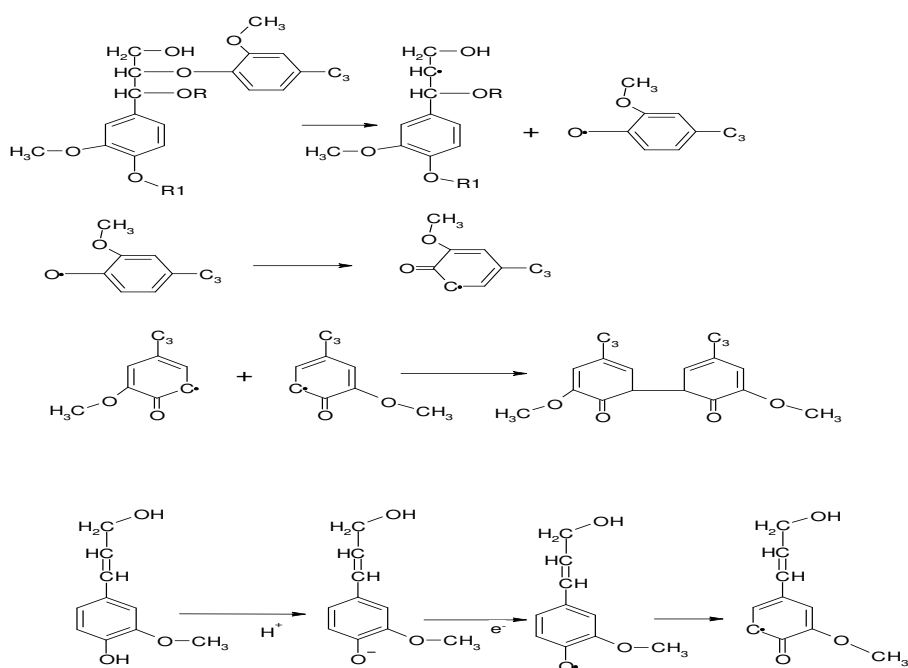


Figura 45. Propunere de mecanism privind scindarea legăturii (β -O-4) urmată de cuplarea radicalilor în structuri de tipul (5-5), urmare a tratamentului cu ultrasunete

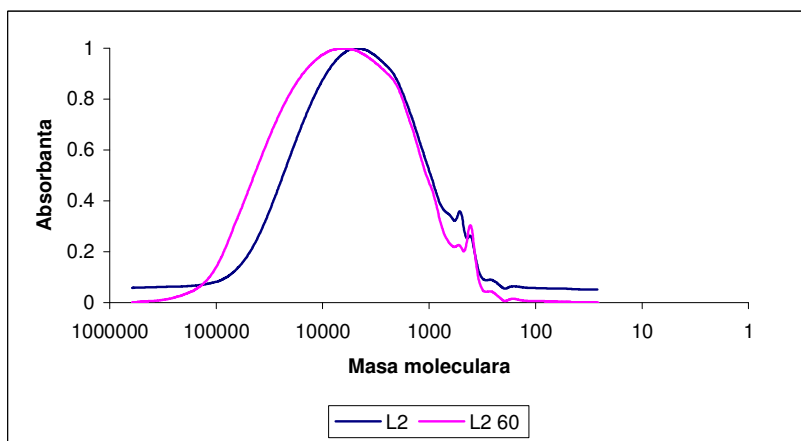


Figura 46. Distribuția maselor moleculare pentru lignina din iarbă Sarkanda (L2), și pentru cea din nanoparticulele obținute prin ultrasonare (L2) (probe acetilate).

Tabelul 21. Valoarea maselor moleculare pentru lignina (L2) din iarbă Sarkanda și lignina sub formă de nanoparticule obținută prin ultrasonare (L2 60) (probe acetilate).

Tipul de lignină analizat	Mw (masa moleculară medie gravimetrică, g/mol)	Mn (masa moleculară medie numerică, g/mol)	IP (indicele de polidispersitate)
L2	190240	17784	10,69
L2 60	63123	15624	4,4

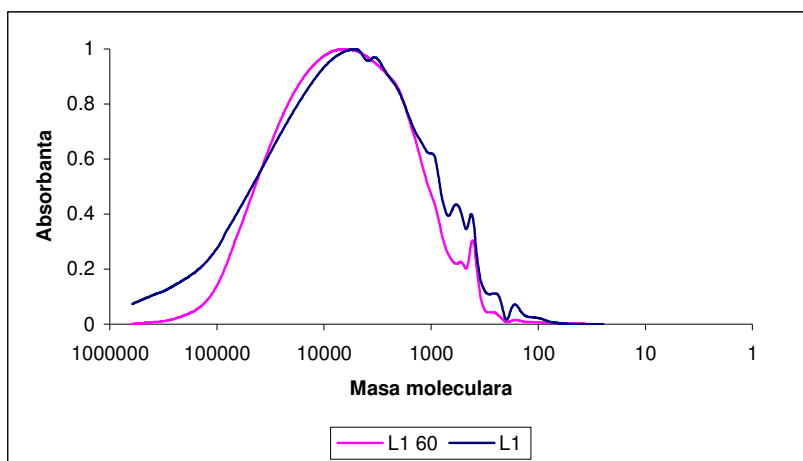


Figura 47. Distribuția maselor moleculare pentru lignina din paie de grâu (L1) și cele din nanoparticulele, obținute prin ultrasonare (L1) (probe acetilate).

Tabelul 22. Valoarea maselor moleculare pentru lignina (L1) din paie de grâu și lignina sub formă de nanoparticule obținută prin ultrasonare (L1 60) (probe acetilate).

Tipul de lignină analizat	Mw (masa moleculară medie gravimetrică, g/mol)	Mn (masa moleculară medie numerică, g/mol)	IP (indicele de polidispersitate)
L1	209698	30658	6,839
L1 60	162371	26134	6,21

Studiile efectuate au condus la elaborarea unei metode de obținere a nanoparticulelor pe bază de lignină prin iradiere cu ultrasunete (cavitație). La intensitățile iradiației acustice aplicate modificările majore sunt de natură morfologică și dimensională. Totuși, în urma analizelor FTIR, GPC, ^{31}P -RMN se constată, așa cum descriu și studiile anterioare, ruperea unui număr mic de legături α -O-4 și β -O-4. În urma scindării acestor legături apar radicali care ulterior se constituie în unități fenolice condensate de tipul (5-5). Pe baza acestor informații se propune un posibil mecanism pentru modificările chimice ce au loc în macromoleculele de lignină după iradierea cu ultrasunete. Proporția în care au loc aceste modificări de structură depinde de natura ligninelor utilizate în studiu. În cazul ligninei din iarbă Sarkanda se constată o scădere semnificativă a indicelui de polidispersitate după iradierea cu ultrasunete. Pentru lignina din paie de grâu, în aceleași condiții indicele de polidispersitate se reduce foarte puțin.

5.4. Obținerea și caracterizarea nanoparticulelor pe bază de lignină și ioni metalici

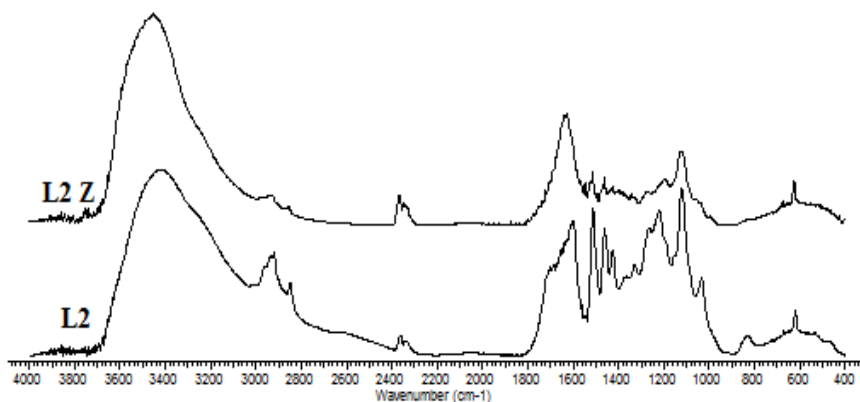


Figura 49. Spectrele FTIR pentru lignina din iarbă Sarkanda (L2) și lignina din iarbă Sarkanda ultrasonată în prezență de ioni de zinc (L2 Z)

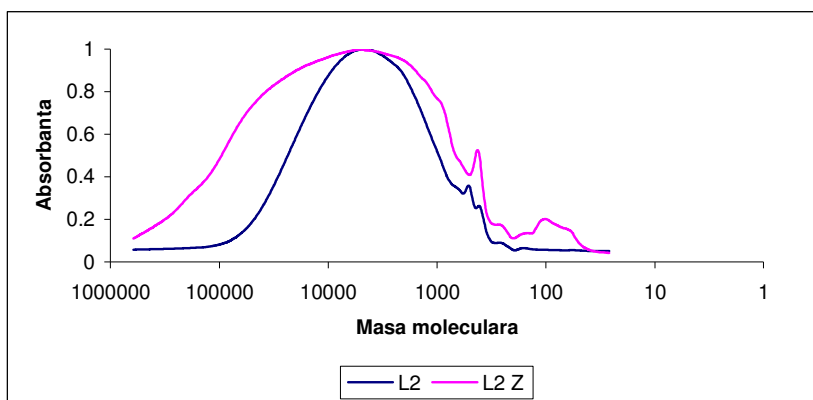


Figura 50. Distribuția maselor moleculare pentru lignina din iarbă Sarkanda (L2), și a celei sub forma de nanoparticule, obținută prin ultrasonare (L2 Z) în prezență de ioni de zinc (probe acetilate).

Tabelul 23. Valoarea maselor moleculare pentru lignina (L2) din iarbă Sarkanda și lignina sub formă de nanoparticule obținută prin ultrasonare în prezență de ioni metalici (L2 Zn) (probe acetilate).

Tipul de lignină analizat	Mw (masa moleculară medie gravimetrică, g/mol)	Mn (masa moleculară medie numerică, g/mol)	IP (indicele de polidispersitate)
L2	190240	17784	10,69
L2 Zn	197074	34000	5,79

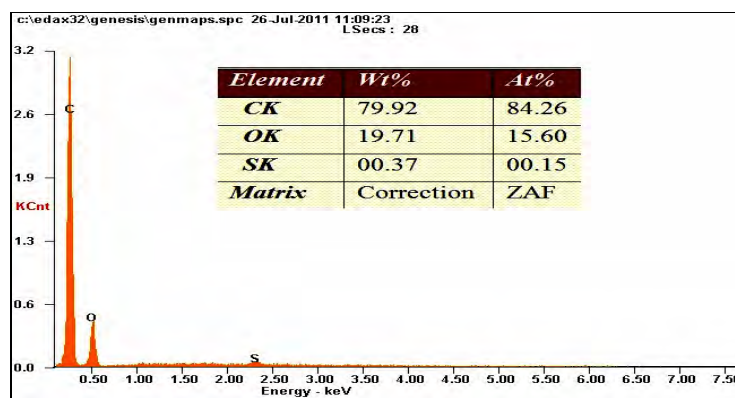


Figura 52. Spectru EDAX pentru lignina din iarbă Sarkanda (L2)

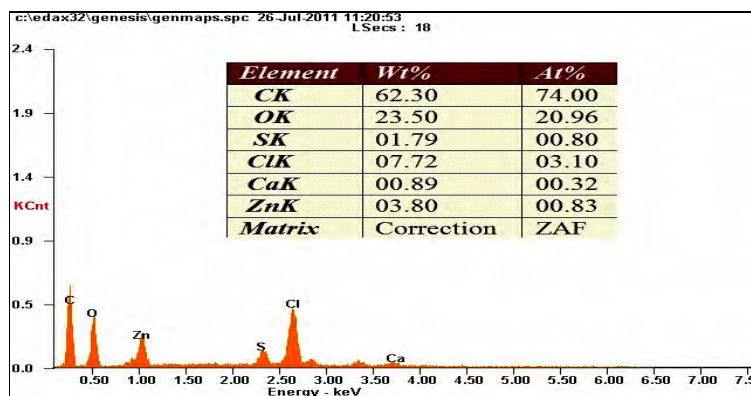


Figura 53. Spectru EDAX pentru lignina din iarbă Sarkanda (L2) după tratamentul cu ultrasunete în prezență de ioni metalici (L2 Z)

În acest studiu s-a urmărit sinteza de nanoparticule pe bază de lignină și ioni metalici în câmp de ultrasunete. Nanoparticulele astfel sintetizate au fost caracterizate morfologic (SEM), din punct de vedere al compoziției chimice (SEM-EDAX), prin spectroscopie spectral (FTIR) și în ceea ce privește distribuția maselor moleculare. Aceste analize confirmă atât formarea nanoparticulelor cât și a complexilor lignină-ioni metalici. Produsele sintetizate pot fi recomandate pentru utilizări în sisteme biocide.

5.6. Studii privind funcționalizarea suprafețelor de lemn în vederea tratării cu nanoparticule pe bază de lignină

Laserul poate fi o alternativă la metodele convenționale pentru tratarea la suprafață a lemnului, deși în prezent există o utilizare limitată a acestuia (triangulație, taiere și gravare) în industria de profil. Iradierea cu laser are efect de curățare a stratului degradat de la suprafața lemnului rezultat de la prelucrarea mecanică a acestuia.

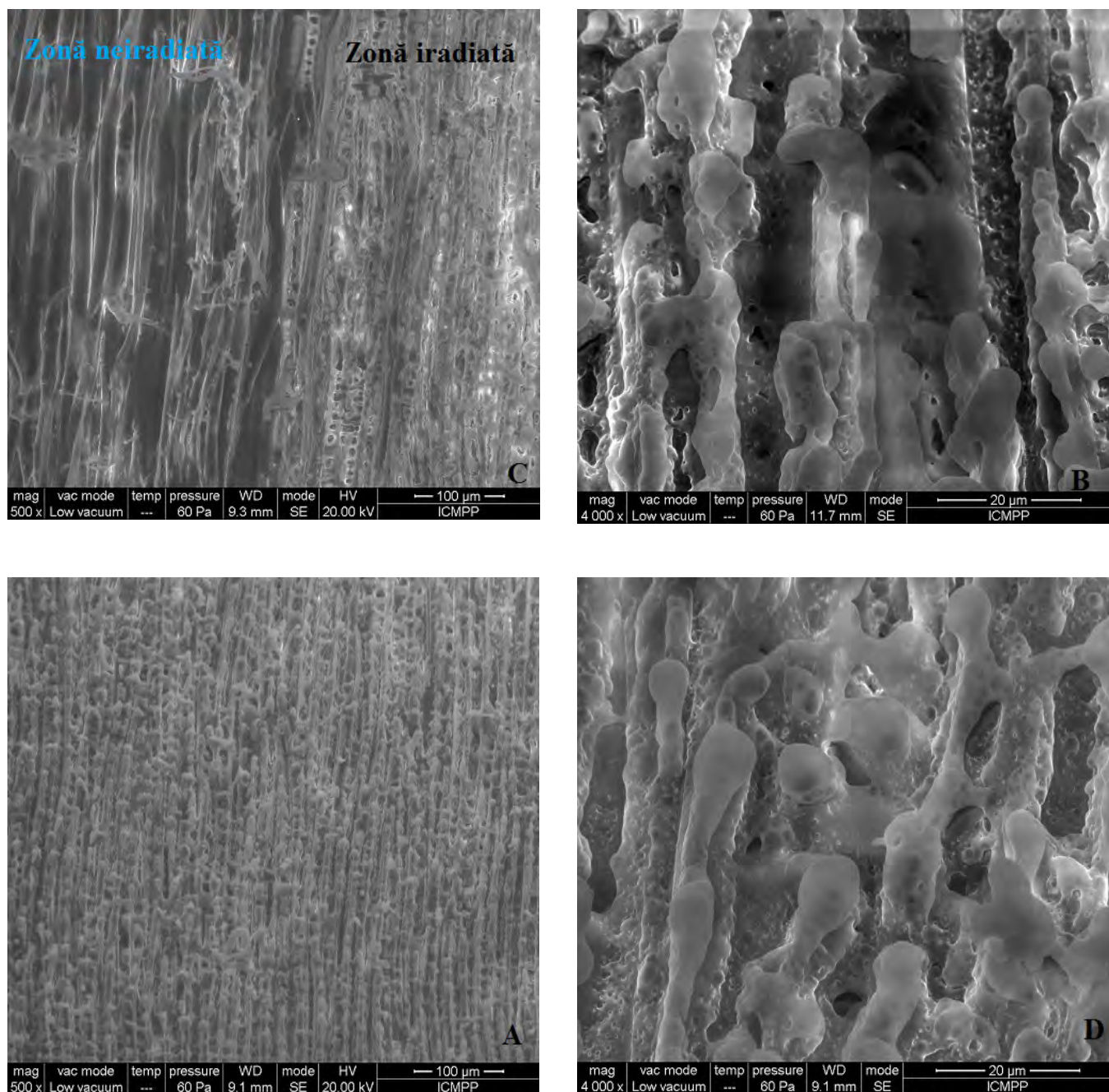


Figura 57. Caracterizarea morfologică a suprafeței furnirului de plop după iradierea laser la o valoare a energiei de 222 mJ/cm^2 (C și B la 10 pulsuri, A și D la 20 pulsuri)

În funcție de parametri utilizați se pot obține suprafețe hidrofili (prin creșterea energiei de suprafață crește adeziunea substanțelor folosite la tratamente și eficiența produselor de înțeliere) (Kopp et al. 2004) sau hidrofobe (nu permit adsorbția apei necesară dezvoltării microorganismelor).

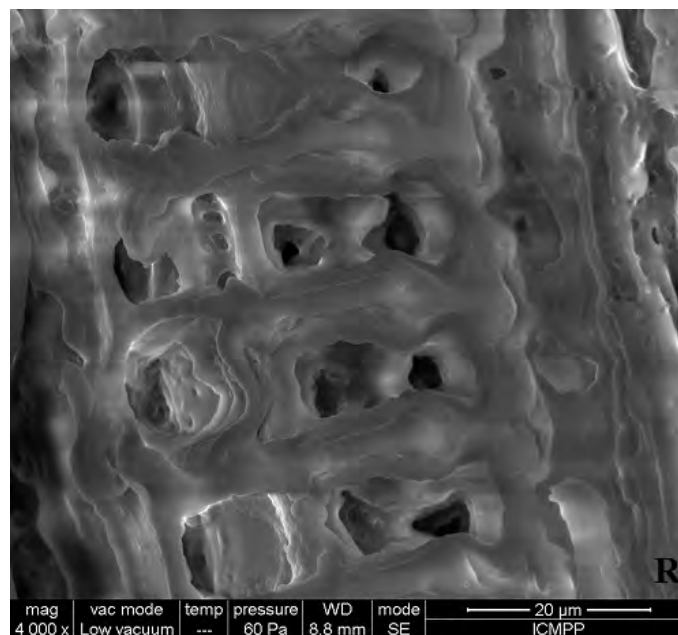
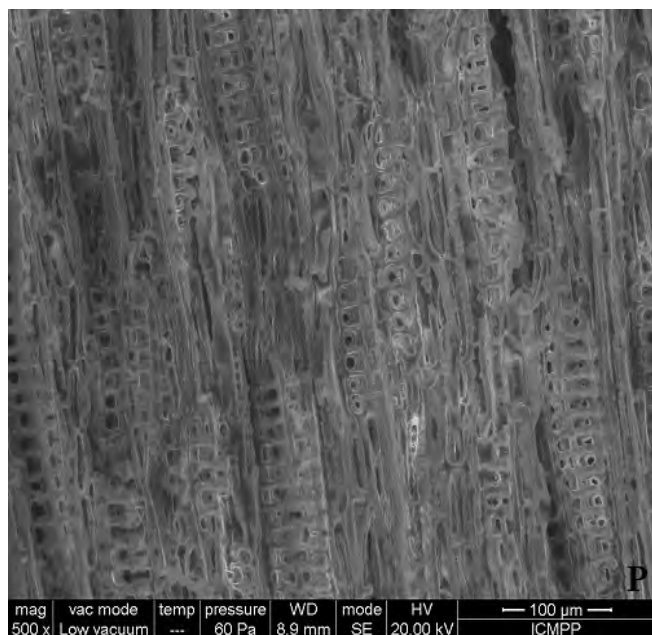
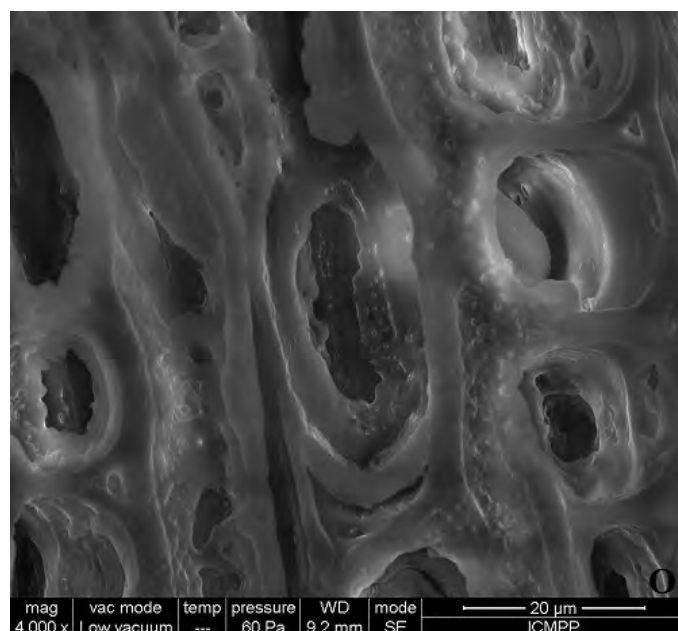
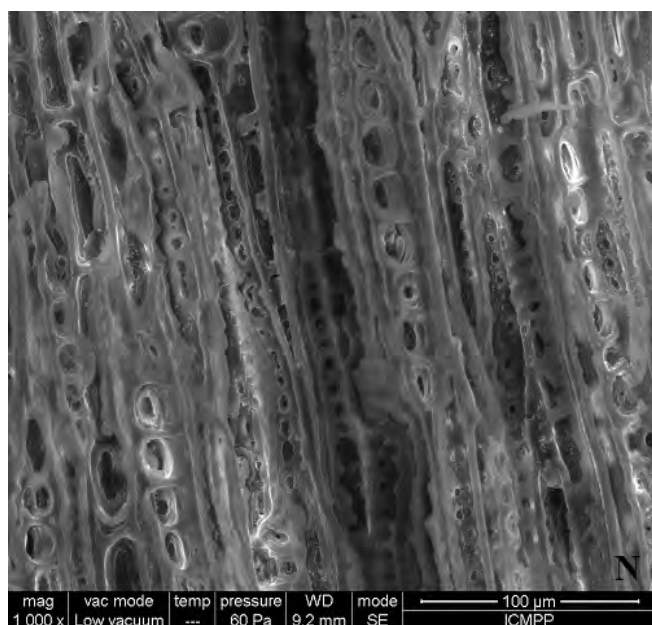


Figura 60. Caracterizarea morfologică a suprafeței furnirului de stejar după iradierea laser la o valoare a energiei de 444 mJ/cm^2 (N și O la 10 pulsuri, P și R la 30 pulsuri)

Adâncimea de ablație poate fi variată în funcție de lungimea de undă utilizată, astfel că la lungimi de undă mai mari ablația se produce mai în profunzime. Datorită absorbției ridicate la lungimi de undă mai mici apare fenomenul de înmuiere a suprafeței ablate (Mertens et al. 2006, Panzer et al. 1998).

În cazul furnirului de stejar doar proba iradiată la 222 mJ/cm^2 (10 pulsuri) devine hidrofobă. Peste această valoare energetică conurile se sparg și se transformă în perforații la nivelul fibrelor de la suprafața furnirului cu formare de suprafețe hidrofile. O posibilă cauză a transformării mai rapide a conurilor în perforații pentru furnirul de stejar ar putea fi structura chimică și morfologică diferită. Astfel, fenomenul de ablație apare la o valoare a energiei laser mai scăzută.

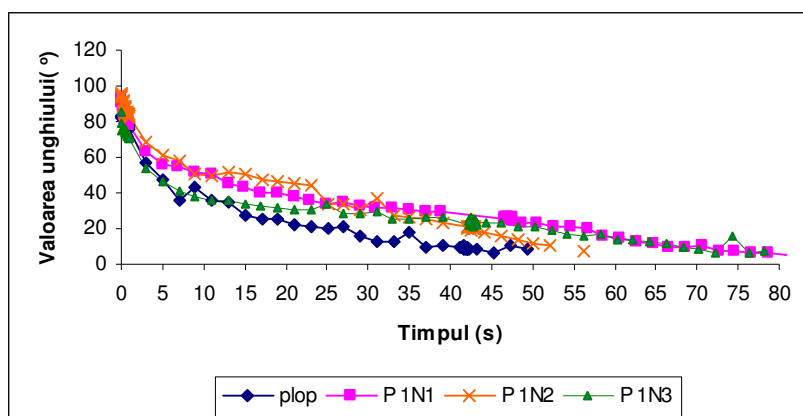


Figura 62. Variația unghiului de contact cu apa în timp pentru furnirul de plop neiradiat cu laser și iradiat la energia 222 mJ/cm^2 , 10 pulsuri (P1N1), 20 pulsuri (P1N2), 30 pulsuri (P1N3)

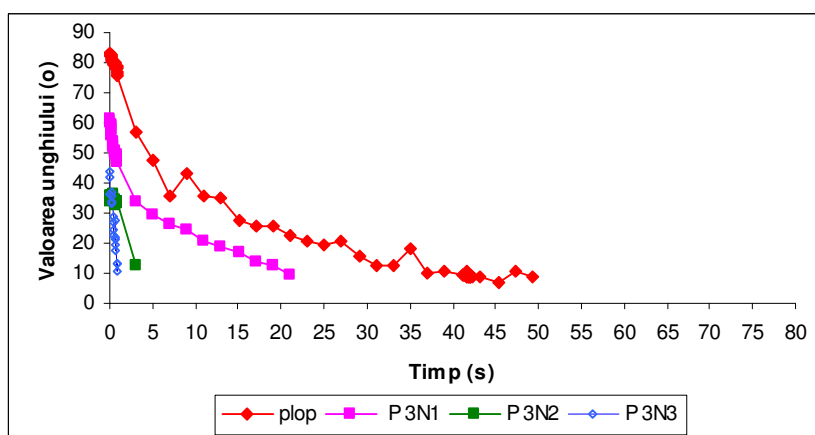


Figura 64. Variația unghiului de contact cu apa în timp pentru furnirul de plop neiradiat cu laser și iradiat la energia 667 mJ/cm^2 , 10 pulsuri (P3N1), 20 pulsuri (P3N2), 30 pulsuri (P3N3)

Studiile efectuate au permis evidențierea efectelor laserului asupra suprafețelor furnirului de plop și stejar. Astfel, prin iradiere cu laser pot fi obținute suprafețe hidrofile (proprietăți ce măresc adeziunea tratamentelor la suprafață precum: cleiuri, lacuri etc.) sau hidrofobe (împiedică adsorbția apei și în consecință dezvoltarea microorganismelor).

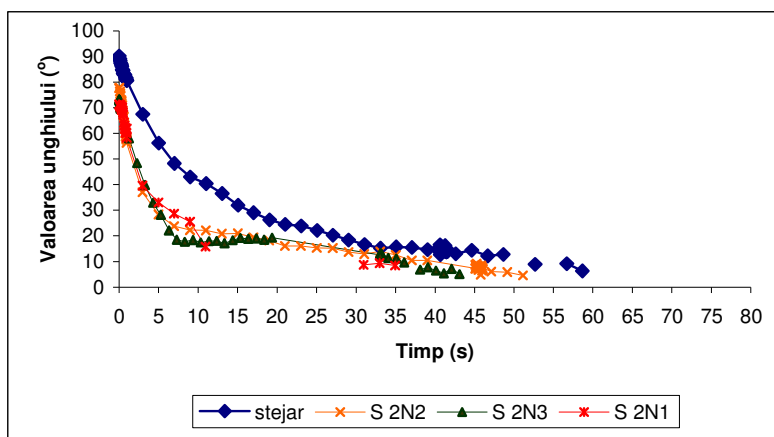


Figura 66. Variația unghiului de contact cu apa în timp pentru furnirul de stejar neiradiat cu laser și iradiat la energia 444 mJ/cm², 10 pulsuri (S2N1), 20 pulsuri (S2N2), 30 pulsuri (S2N3)

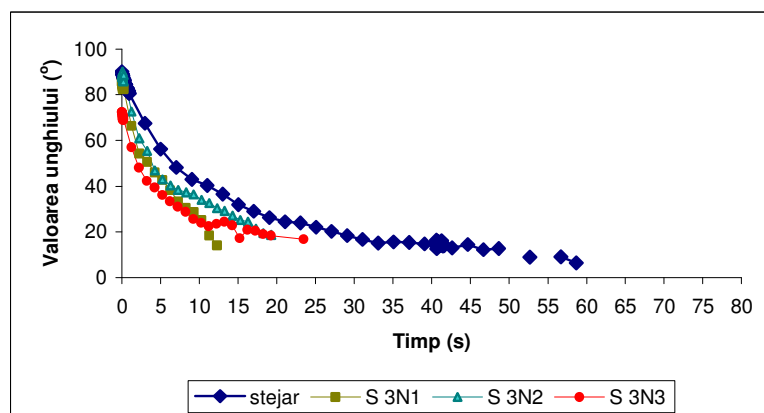


Figura 67. Variația unghiului de contact cu apa în timp pentru furnirul de stejar neiradiat cu laser și iradiat la energia 667 mJ/cm², 10 pulsuri (S3N1), 20 pulsuri (S3N2), 30 pulsuri (S3N3)

Din datele obținute s-a constatat o creștere a hidrofobiei suprafețelor în cazul epruvetelor de plop iradiate la energia de 222 mJ/cm² (10, 20, 30 pulsuri), în cazul epruvetelor de stejar hidrofovizarea se produce la aceeași energie dar numai la 10 pulsuri. Peste această valoare energetică și număr de pulsuri suprafețele devin hidrofile. Iradierea a fost efectuată cu laser excimer, în atmosferă de azot folosind furnir de plop și stejar. Efectele înregistrate sunt determinate de condițiile de iradiere. Formarea cât și spargerea conurilor depinde de intensitatea energiei laser aplicată și de natura materialului folosit. Totodată iradiere cu laser a permis obținerea unor suprafețe izotrope. Capacitatea de adsorbție uniformă a tratamentului poate crește eficiența unor tratamente ulterioare, pentru biostabilitate cu nanoparticule pe bază de lignină.

5.7. Utilizarea unor derivați de lignină epoxidați sub formă de nanoparticule în sisteme biocide

Având în vedere rolul ligninei în asigurarea stabilității biologice a lemnului, precum și rezultatele favorabile obținute anterior (Ungureanu et al. 2009, Căpraru et al. 2008, Căpraru et al. 2009) s-a propus extinderea studiilor în cazul altor specii de lemn și în condițiile însămânțării solului cu grâu. Suprafața rădăcinilor acestei plante este foarte însemnată și asigură dezvoltarea accentuată a microorganismelor. În acest scop, pentru a îmbunătăți rezistența lemnului la acțiunea microorganismelor, nanodispersiile rezultate prin epoxidarea produselor comerciale Pb1000, Pb2000 și Pb3000, au fost testate ca sisteme de bioprotecție prin aplicarea lor pe suprafața materialului. Datele privind distribuția dimensională a micro și nanoparticulelor rezultate în urma epoxidării ligninelor Pb1000, Pb2000, Pb3000 sunt prezentate în figura 69, din care se constată că valorile medii variază între 70 și 200 nm.

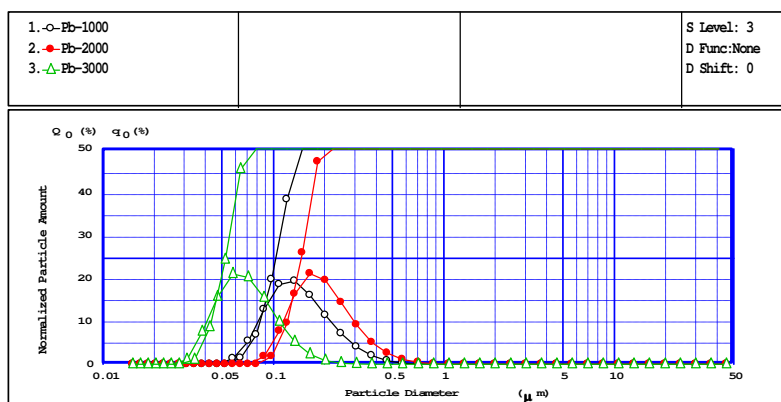


Figura 69. Distribuția medie a dimensiunii nanoparticulelor obținute prin epoxidarea produselor: Pb1000, Pb2000, Pb3000.

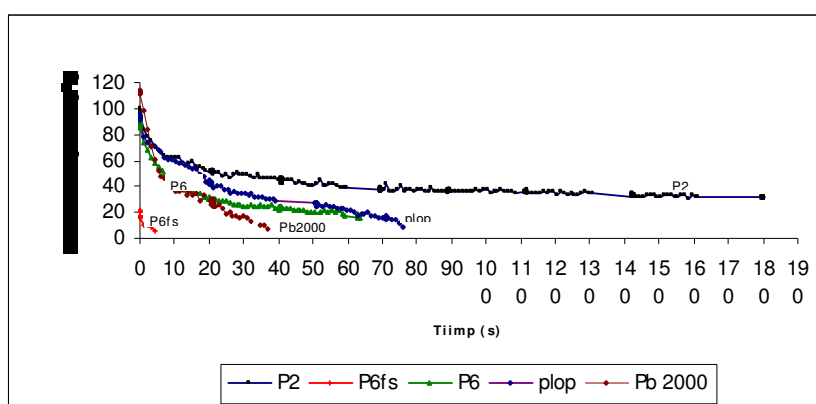


Figura 72. Variația unghiului de contact cu apa în timp pentru epruvetele de plop netratat, P2 (plop netratat după 6 luni în sol) și tratate cu: P6 (nanosuspensiile Pb 2000), P6fs (Pb 2000, înainte de introducerea în sol) , Pb 2000 (Pb 2000 nemodificat)

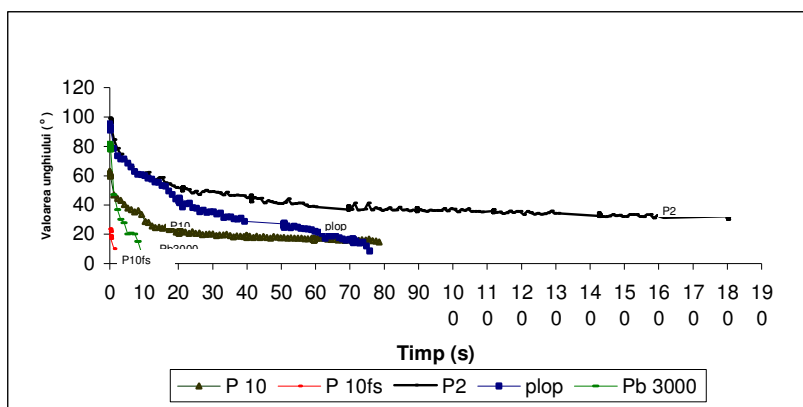


Figura 73. Variația unghiului de contact cu apa în timp pentru epruvetele de plop netratat, P2 (plop netratat după 6 luni în sol) și tratate cu: P 10 (nanosuspensiile Pb 3000), P10fs (Pb 3000, înainte de introducerea în sol) , Pb 3000 (Pb 3000 nemodificat)

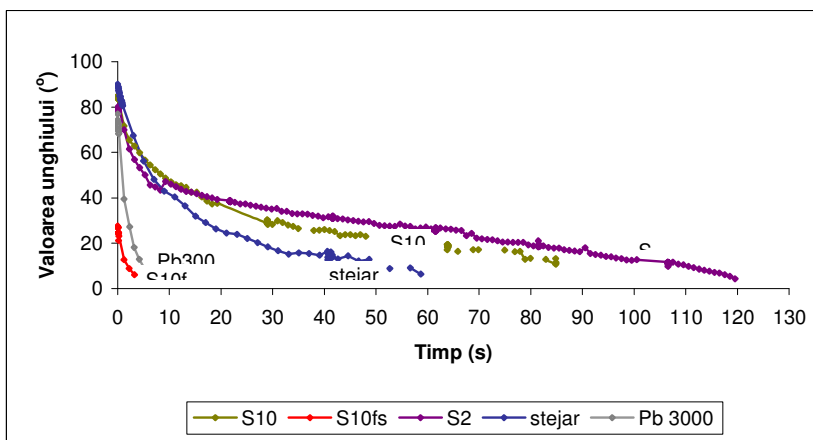


Figura 76. Variația unghiului de contact cu apa în timp pentru epruvetele de stejar netratat, S2 (stejar netratat după 6 luni în sol) și tratate cu: S 10 (nanosuspensiile Pb 3000), S10fs (Pb 3000, înainte de introducerea în sol) , Pb 3000 (Pb 3000 nemodificat)

Folosind reacția de epoxidare a fost posibilă obținerea de nanodispersii pe bază de lignine comerciale de tip Protobind, care au fost caracterizate din punct de vedere al distribuției dimensionale. Nanosuspensiile rezultate în urma epoxidării au fost folosite pentru tratarea furnirului de plop și stejar pentru a îmbunătăți rezistența lemnului la biodegradare. Rezultatele obținute evaluate prin pierderile de masă și unghiul de udare față de apă au evidențiat că derivații testați asigură biostabilitatea lemnului. Compararea datelor înregistrate a condus la concluzia că derivații sintetizați se comportă diferit în funcție de lignina utilizată ca substrat și suportul lemnos testat. Astfel, derivatul din Pb3000 este mai eficient în cazul lemnului de plop, în timp ce produsul rezultat din Pb1000 este mai convenabil pentru protecția furnirului din stejar.

5.9. Bioregulatori pe bază de lignină sub formă de nanodispersii utilizați în creșterea plantelor

Bioregulatorii vegetali sunt substanțe organice naturale sau de sinteză care exercită asupra creșterii și dezvoltării plantelor o acțiune asemănătoare cu cea a fitohormonilor. Aplicați plantelor în cantități foarte mici în anumite faze de dezvoltare a acestora, chiar și după o unică administrare în cursul vieții sau a unei perioade de cultură, polifenolii, modifică creșterea, nutriția sau rezistența organismelor sau organelor, la diferite condiții de stres, prin inducerea unor modificări în procesele vitale, astfel încât se ajunge la o schimbare care duce la o îmbunătățire a calității și cantității recoltelor, la o sporire a producției, la o mai comodă și operativă recoltare mecanică (Gergen et al. 1988). Studiile efectuate privesc obținerea de nanodispersii pe bază de lignină și testarea lor ca bioregulatori ai metabolismului din plantulele de porumb.

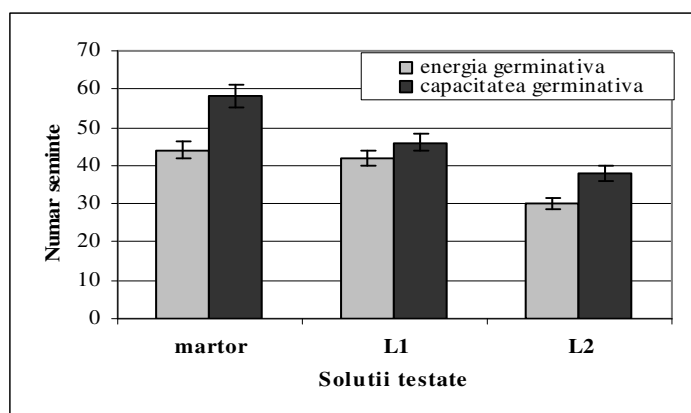


Figura 81. Influența nanodispersiilor de lignine modificate utilizate asupra capacității de germinare a semințelor de porumb

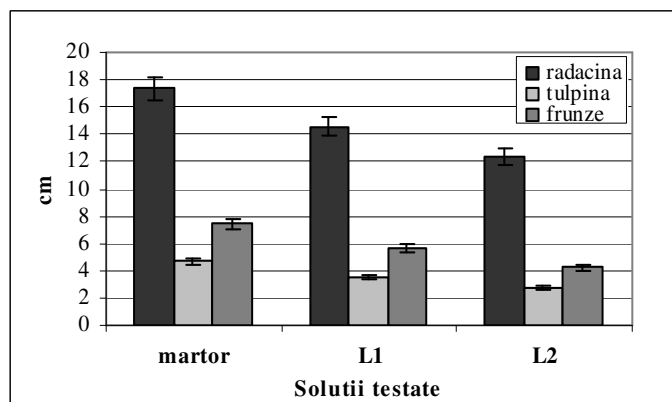


Figura 82. Influența nanodispersiilor de lignine modificate utilizate asupra elongației plantulelor de porumb

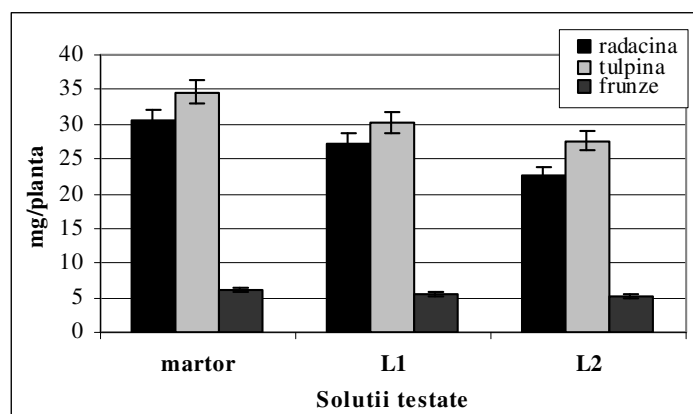


Figura 83 Influența nanodispersiilor de lignine modificate utilizate asupra acumulării biomasei la plantulele de porumb

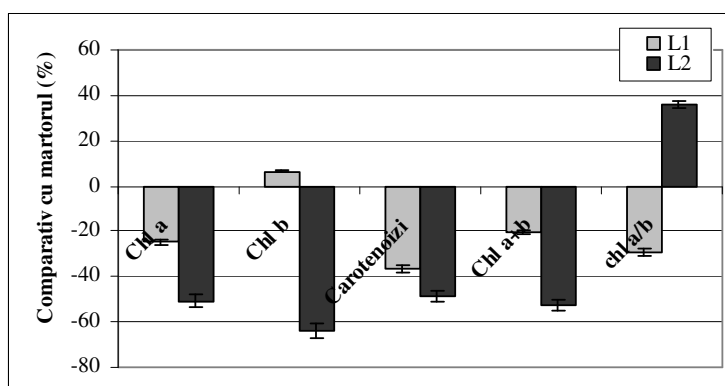


Figura 84. Influența nanodispersiilor de lignine modificate utilizate asupra pigmentilor foto-asimilatori din frunzele de porumb

În urma experimentelor efectuate s-au sintetizat nanodispersii pe bază de lignină ce au fost caracterizate dimensional și utilizate în sisteme vegetale. Nanodispersiile testate au evidențiat un efect de inhibare a procesului de germinație, atât a energiei germinative, cât și a capacității germinative.

Creșterea și dezvoltarea plantulelor de porumb, în prezența celor două tipuri de nanodispersii, a fost semnificativ redusă, la fel și acumularea biomasei vegetale în toate organele vegetative. Referitor la sinteza pigmentilor fotoasimilatori se constată că nanodispersiile utilizate inhibă acest proces. Din informațiile obținute rezultă că nanodispersiile pot fi utilizate ca inhibitori de creștere a plantelor și testați ulterior ca produse cu eventuală acțiune ierbicidă.

5.10. Influența nanodispersiilor pe bază de lignină asupra dezvoltării explantelor de *Lavandula angustifolia* Mill.

Având în vedere importanța lavandei în diferite domenii din viața omului, în studiul de față s-a urmărit influența ligninelor L1 (iarbă de grâu) și L2 (iarbă Sarkanda) ca bioregulatori, asupra unor explante tulpinale de lavandă. Aceste explante au fost inoculate, *in vitro*, pe medii nutritive MS (Murashinge Skoog 1962). În aceste medii au fost adăugate nanodispersii pe bază de lignină (L1, L2) și evaluată influența lor asupra explantelor tulpinale de lavandă. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele înregistrate pentru variantele control, unde s-a utilizat mediul de cultură MS standard.

Tabelul 26 - Influența nanodispersiilor pe bază de lignină asupra numărului de frunze formate și cantității de pigmenți sintetizate

<i>Număr de frunze</i>					
<i>Zile</i> <i>Varianta</i>	<i>0</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>20</i>	<i>30</i>
Martor	17	17	19	19	20
L1	30	30	31	31	31
L2	30	30	36	38	42
<i>Pigmenți fotoasimilatori</i>					
	<i>Chl a μg/g</i>	<i>Chl b μg/g</i>	<i>caroten μg/g</i>	<i>Chl a+b</i>	<i>Chl a/b</i>
Martor	129,81	26,05	36,38	155,86	4,98
L1	109,95	22,12	29,02	132,07	4,97
L2	162,21	37,97	40,05	200,18	4,27



Figura. 85. Explante necrozate din varianta L1 la 20 zile de la inoculare

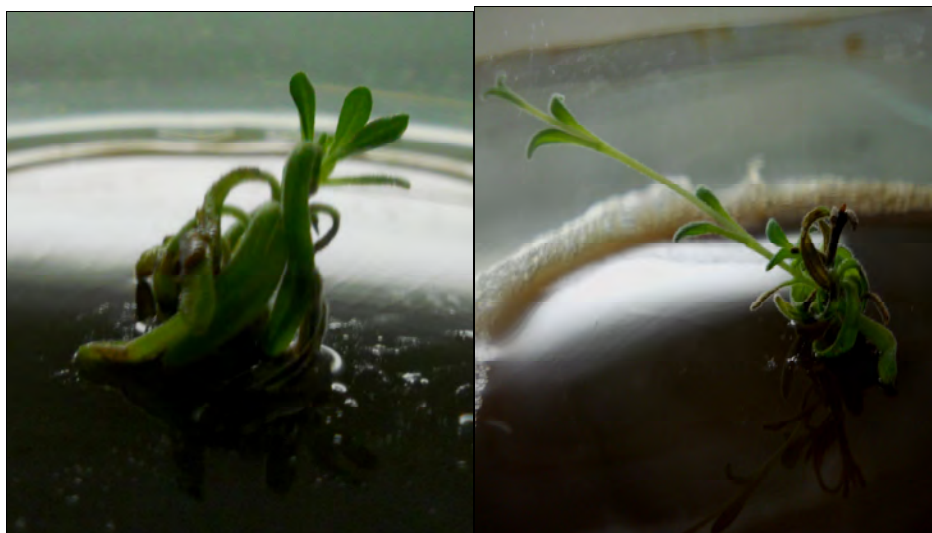


Figura 86. Regenerare explantelor din varianta L2 la 20 zile de la inoculare

Putem afirma că nanodispersiile pe bază de lignină L2 au un efect stimulator, în special, asupra fenomenului de lăstărire, a cantității de pigmenți fotoasimilatori sintetizați și a numărului de frunze formate. În schimb nanodispersiile pe bază de lignină L1 manifestă un efect de inhibare asupra cantității de pigmenți sintetizate, creșterii și dezvoltării explantelor, ducând până la necrozarea țesuturilor vegetale. Aceste informații deschid perspective pentru studii suplimentare atât pentru dezvoltarea de noi produse, cât și pentru elucidarea mecanismelor care intervin.

6.Concluzii

Teza de doctorat *„Sinteza și caracterizarea micro și nanoparticulelor rezultate prin modificarea ligninei”* aduce contribuții fundamentale și aplicative în domeniul obținerii și caracterizării nanoparticulelor pe bază de lignine reziduale separate prin procedee organosolv (la nivel de laborator) și alcaline (izolate din paie de grâu și iarbă Sarkanda din soluțiile reziduale la nivel industrial)

Folosind fierberile organosolv cu glicerină s-a elaborat o schemă tehnologică ce vizează separarea (biorafinarea) principalilor componenți (celuloza și lignina) din deșeurile rezultate în urma prelucrării fibrelor liberiene (puzderii cânepă). În vederea comparării celor două tipuri de fierberi, au fost făcute și dezincrustări prin procedeul sulfat. Celuloza rezultată a fost analizată din punct de vedere al proprietăților papetare iar rezultatele analizelor au făcut subiectul unei lucrări publicate. În vederea recuperării ligninei din reactivul de fierbere a fost propusă o schemă de separare. Lignina astfel izolată a fost supusă analizelor spectrale (UV-VIS, FTIR, ^{31}P -RMN) și cromatografice (GPC) pentru a fi caracterizată din punct de vedere al proprietăților chimice și structurale. A fost realizat un studiu comparativ folosindu-se două metode diferite de analiză

una ce implică acetilarea probelor și utilizarea unui solvent organic ca eluent, și alta în care probele nu sunt acetilate, eluentul fiind o soluție tampon pH 12. Unele lignine rezultate prin procedeul organosolv au fost utilizate ca materie primă la sinteza de nanoparticule.

Sinteza nanoparticulelor pe bază de lignină a fost realizată prin metode chimice, reacții de modificare (hidroximetilare, epoxidare) și prin metode fizice (iradiere în câmp de ultrasunete).

Pornind de la metoda hidroximetilării ligninei pentru obținerea de particule submicronice propusă de Schiling și Charleston a fost stabilit un model experimental pentru optimizarea procesului. Prin modificarea parametrilor reacției (pH, temperatură, raport lignină/aldehidă) în condiții convenabile a fost posibilă obținerea de particule cu dimensiuni apropiate de domeniul nano. Derivații hidroximetilați astfel sintetizați cu cele mai bune caracteristici din punct de vedere dimensional au fost investigați folosind spectroscopia FTIR, ^{31}P -RMN și cromatografia pe gel permeabil. Din analiza suprafețelor de răspuns rezultă că se obțin particule cu dimensiuni apropiate de domeniul nano pentru valori ale temperaturii de 72 ° C, pH 9,8 și raport lignină/aldehidă 1. Analizele ^{31}P -RMN, FTIR, GPC confirmă formarea derivatului ligninic hidroximetilat.

Nanoparticulele sintetizate prin metode fizice au fost obținute prin iradiere cu ultrasunete. Astfel, a fost propusă o metodă proprie de sinteză a nanoligninelor ce are la bază utilizarea fenomenului de cavitație. După sinteză, nanodispersiile au fost analizate din punct de vedere al distribuției medii dimensionale. Totodată, derivații au fost caracterizați morfologic cu ajutorul microscopiei electronice de baleaj (SEM) sau cu microscopie electronică de transmisie (TEM). Caracterizarea chimică a nanoparticulelor obținute prin iradiere cu ultrasunete a fost realizată prin analize ^{31}P -RMN, FTIR și GPC. Acțiunea ultrasunetelor asupra ligninei la intensitățile la care s-a lucrat nu provoacă modificări majore în ceea ce privește structura sau compoziția chimică, modificările majore sunt de natură morfologică. Totuși analizele calitative și cantitative indică ruperea unui număr redus de legături de tipul β -O-4 și α -O-4 cu formarea ulterioară a unor structuri condensate de tipul (5-5). Mecanismul este radicalic și confirmat în literatura de specialitate. Lucrarea propune un mecanism al ruperii legăturilor mai sus amintite și al cuplării radicalilor rezultați în structuri (5-5).

Capacitatea ligninei de a complexa cu ioni metalici a fost motivul care a condus la sinteza unor nanodispersii în câmp de ultrasunete pe bază de lignină și ioni metalici, cu potențiale aplicații pentru proprietățile biocide. Rezultatele obținute anterior au arătat o eficiență ridicată a complexșilor pe bază de lignină și ioni metalici în tratamentele de biostabilitate aplicate lemnului. Interacțiunea dintre ionii metalici și lignină are loc la nivelul grupelor hidroxifenil, concluzie susținută de spectrele FTIR înregistrate. Analizele GPC evidențiază o creștere de masă moleculară fapt ce confirmă complexarea. Totodată se observă apariția de unități ce au mase moleculare în domeniul apropiat (indicele de polidispersitate se înjumătățește). În spectrele EDAX poate fi observată prezența ionilor metalici (Zn) în componența derivatului de lignină sintetizat. Totodată un alt derivat de lignină a fost obținut prin sulfonarea oxidativă a ligninei în

prezență de peroxid de hidrogen. Derivatul a fost caracterizat spectral (^{31}P -RMN, FTIR), rezultatele indică legarea grupei sulfonice ($-\text{SO}_3\text{H}$) de inelul aromatic.

Pe lângă obținerea unor complecși lignină-ioni metalici, o altă metodă de creștere a eficienței tratamentului biostabilizator se bazează pe posibilitatea funcționalizării suprafețelor de lemn prin iradiere laser. Astfel în funcție de energia aplicată se pot obține suprafețe hidrofobe sau hidrofile. Morfologia acestor suprafețe a fost analizată prin microscopie electronică de baleaj. Caracterul hidrofob sau hidrofil al suprafețelor astfel iradiate a fost determinat prin analiza variației unghiului de contact în timp.

O stabilitate biologică ridicată a fost obținută în cazul tratamentelor pe furnir de plop și stejar cu nanodispersile rezultate în urma epoxidării ligninelor Protobind. Eficiența tratamentelor depinde de tipul de lignină utilizat și de substratul lemnos. Pentru lemnul de plop este mai eficient tratamentul cu derivat epoxidat Pb 3000, iar pentru cele stejar se recomandă Pb 1000.

Pentru ligninele modificate prin reacția de hidroximetilare și prin ultrasonare, au fost efectuate tratamente pe furnir de mesteacăn, iar stabilitatea biologică a acestor produse a fost determinată prin evaluarea pierderilor de masă și prin determinarea unghiului de contact.

În același timp a fost testată posibilitatea utilizării nanodispersiilor pe bază de lignină ca bioregulatori în cadru procesului de creștere a plantelor. La plantele de porumb s-a observat un efect de inhibare a energiei și capacității germinative. Totodată, a fost testată influența ligninelor L1 și L2 ca bioregulatori, asupra unor explante tulpinale de lavandă. Nanodispersiile pe bază de lignină (L2) au un efect stimulator în timp ce nanodispersiile pe bază de lignină L1 manifestă un efect de inhibare ducând până la necrozarea țesuturilor vegetale.

Bibliografie selectivă

Aligizaki E. M., Melessanaki K., Pournou I. A., The use of lasers for the removal of shellac from wood, *e-PS*, 5, 36-40, 2008.

Alriols M. G., García A., Llano-Ponte R., Labidi J., Combined organosolv and ultrafiltration lignocellulosic biorefinery process, *Chemical Engineering Journal*, 157, 113–120, 2010.

Argyropoulos D. S., Heteronuclear NMR Spectroscopy of Lignins, In *Lignin and Lignans – Advances in Chemistry*, (eds) Heitner C., Dimmel D.R., Schmidt I.A., CRC Press Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway NW, 245-262, 2010.

Argyropoulos D.S., Bolker H.I., Heitner C., Archipov I., ^{31}P NMR spectroscopy in wood chemistry. Part V. Quantitative analysis of lignin functional groups. *J Wood Chem Technol* 13, 187-192, 1993.

Belli R., Toniutti I., Miotello P., Mosaner D., Excimer laser irradiation at 248 nm of wooden archaeological objects and polymeric consolidants used in conservation: a study of cone formation and optimum cleaning parameters, *Appl. Phys. A.*, 92, 217–221, 2008.

Capraru A.M., Ungureanu E., Trinca L.C., Malutan T., Popa V.I., Chemical and spectral characteristics of annual plant lignins modified by hydroxymethylation reaction, *Cellulose Chemistry and Technology*, 46, 589-597, 2012.

Crestini C., Argyropoulos D.S., Structural analysis of wheat straw lignin by quantitative ^{31}P and 2D NMR spectroscopy. The occurrence of ester bonds and α -O-4 substructures. J Agric Food Chem 45, 1212-1219, 1997.

Dumitrescu C.L., Cercetări în domeniul bioprotecției lemnului, (Teza de doctorat), Iași, 1998,

Eriksson L., Design of experiments: principles and applications. Umetrics AB, Umea, 2008.

Gîlcă I. A., Căpraru A. M., Grama S. and Popa V. I., Agents for wood bioprotection based on natural aromatic compounds and their complexes with copper and zinc, Cellulose Chemistry and Technology, 45 (3-4), 227-231, 2011a.

Măluțan Th., Nicu R., Popa V.I., - Contribution to the study of hydroxymethylation reaction of alkali lignin, Bio/Resources, 3(1), 13-20, 2008b.

Obrocea P., Gavrilesco D., Bazele fabricării celulozei, Ed. Rotaprint, Iași, 1992.

Patil M.N., Pandit A.B., A novel technique for making stable nano-suspensions, Ultrasonics Sonochemistry, Cavitation, 2007, Vol.14, 519-530.

Popescu C., Vasile M., Popa V.I., Analytical methods for lignin characterization, Spectroscopic studies, Cellulose Chem. and Tech., 40 (8), 597-621, 2006.

Popa V.I., Măluțan Th., Cazacu G., Tendințe în delignificarea lemnului, Editat de Cazacu G. și Totolin M. I., Ed. Pim, Iasi, pag. 148-170, 2010b.

Rehn P., Viol W., Dielectric barrier discharge treatments at atmospheric pressure for wood surface modification, Holzals Roh- und Werkstoff 61, 145-150, 2003.

Zimniewska M., Kozłowski R., and Batog J., Nanolignin Modified Linen Fabric as a Multifunctional Product, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 484, 409-416, 2008.

Zhao B., Chen G., Liu Y., Hu K., Wu E., Synthesis of lignin base epoxy resin and its characterization, Journal of Materials Science Letters, 20, 859-862, 2001.

www.astm.org

Activitatea științifică - Publicații -

Articole publicate în reviste internaționale recunoscute, cotate ISI

1. Obtaining lignin nanoparticles by chemical modification, 2013, autori: **Iulian-Andrei Gîlcă**, Roxana Elena Ghițescu, Adrian Catalin Puitel and Valentin I. Popa, Iranian Polymer Journal, IF: 1,053, stadiul publicării: fază de recenzie.

2. Study on biocidal properties of some nanoparticles based on epoxy lignin, 2013, autori: **Iulian Andrei Gîlcă** and Valentin I. Popa, Cellulose Chemistry and Technology, IF: 0,825, vol. 47 (3-4), pag. 239-245.

3. Agents for wood bioprotection based on natural aromatic compounds and their complexes with copper and zinc, 2011, autori: **Iulian Andrei Gîlcă**, Adina Mirela Căpraru, Silvia Grama and Valentin I. Popa, Cellulose Chemistry and Technology, IF: 0,825, vol. 45 (3-4), pag. 227-231.

Articole publicate în reviste internaționale recunoscute CNCSIS, cotate B+/BDI

1. Separation and characterization of lignin resulted in organosolv pulping, 2011, autori: **Iulian-Andrei Gîlcă**, Adrian Cătălin Puitel and Valentin I. Popa, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Chemistry and Chemical Engineering, 57 (4), pag.9 1-99.

2. Studies concerning the obtaining and characterization of lignophenols derivatives, 2011, autori: **Iulian-Andrei Gîlcă**, Adina Mirela Căpraru and Valentin I. Popa, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chemistry and Chemical Engineering, Tome 57 (3) , pag. 111-118.
3. Nanodispersion based on lignin as a growth regulators, 2013, autori: Corneliu Tănase, **Iulian-Andrei Gîlcă**, Adrian Cătălin Puițel and Valentin I. Popa, Lucrări științifice, Vol. 56, Nr. 1, Seria Horticultură, Editura „Ion Ionescu de la Brad” Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară „ Ion Ionescu de la Brad”, Iași, (online) ISSN 2069-8275, revistă cotate B+, sub tipar.
4. Study concerning treatment of birch veneer with hydroxymethylated epoxidated lignin derivatives, 2012, autori: Adina Mirela Căpraru, **Iulian-Andrei Gîlcă**, Elena Ungureanu, Lucia Carmen Trincă, Teodor Maluțan and Valentin I. Popa, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chemistry and Chemical Engineering, Tome 58 (1).
5. Studies concerning the obtaining and characteriyation of copper complexes and lignin derivatives used in birch veneer protection, , 2012, autori: Adina Mirela Căpraru, **Iulian-Andrei Gîlcă**, Elena Ungureanu, Teodor Maluțan and Valentin I. Popa, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Chemistry and Chemical Engineering, Tome 57 (4) ,141-146, 2011.
6. Obtaining nanoparticles based on lignin, 2011, autori: **Iulian Andrei Gîlcă**, Cătălină Anișoara Peptu, Valentin I. Popa, Volumul conferinței internaționale: Italic 6 - Science & Technology of Biomass: Advances and Challenges, ISBN 978-88-95688-65-7
7. Posibilități de aplicare a biorafinării în cazul unor produse secundare rezultate din prelucrarea fibrelor liberiene, 2011, autori: **Iulian Andrei Gîlcă**, Adrian Cătălin Puițel, Valentin. I. Popa, Volumul conferinței internaționale: Al VI-lea Simpozion Internațional - Tehnologii Avansate Pentru Industria Celulozei Și Hârtiei, ISBN 978-973-7909-11-4
8. Studii privind obținerea nanoparticulelor pe bază de lignină, 2013, autor: Iulian Andrei Gîlcă, Volumul workshop-ului: „Tendințe și cerințe de interdisciplinaritate în cercetare. Prezentarea rezultatelor obținute de doctoranzi”, în cadrul proiectului Studii Doctorale pentru Performanțe Europene în Cercetare și Inovare CUANTUMDOC POSDRU/107/1. 5/S/79407, Editura POLITEHNIUM IAȘI, ISBN 978-973-621-408-0, februarie 2013, pagina 47.

Participări la manifestări științifice și conferințe naționale și internaționale

Iulian Andrei Gîlcă and Valentin I. Popa, Nanoparticles based on lignin separated from waste hemp by biorefining, COST Action FP 0901 “Biorefinery analytics Outcomes from COST Action FP0901”, Åbo Akademi University, 17-18 september 2013, Turku, Finlanda.

Iulian-Andrei Gîlcă, Razvan Paul Bulzan, Adrian Cătălin Puițel and Valentin I. Popa Characterization of some components resulted in hemp woody core biorefining, The 7th International Symposium on advanced technologies for the pulp, paper and corrugated board industry, 3 – 6 september 2013, Braila, Romania.

Iulian Andrei Gilca and Valentin I. Popa Biorefining as a possibility to obtain valuable products from wastes” , COST Forests, their Products and Services - Annual Progress Conference 2013 – Early Stage Researcher (ESR) Inclusiveness Initiative, CIFOR-INA, 25-27 martie 2013, Madrid, Spania.

Iulian-Andrei Gîlcă and Valentin I. Popa, Obtaining nanoparticles containing lignin and metal ions and their application as biocide systems used in wood protection, Centenary of Education In Chemical Engineering, Iasi, Romania, November, 2012.

Iulian-Andrei Gîlcă, Adina Mirela Căpraru, Elena Ungureanu, Lucia Carmen Trinca, Theodor Malutan and Valentin Popa, Chemical and spectral characteristics of annual plants lignins modified by epoxzdatation reaction , Centenary of Education In Chemical Engineering, Iasi, Romania, November, 2012.

Iulian Andrei Gîlcă, Cătălină Anișoara Peptu, Valentin I. Popa, *Obtaining nanoparticles based on lignin*, Italic 6 - Science & Technology of Biomass: Advances and Challenges, Viterbo, Italy, September, 2011

Iulian Andrei Gîlcă, Adrian Cătălin Puițel, Valentin. I. Popa, Possibilities of biorefining of some secondary products resultated from bast fibres processing, The 6th International Symposium on Advanced Technologies For The Pulp And Paper Industry, Braila, Romania, September, 2011.

Iulian-Andrei Gîlcă, Adrian Cătălin Puițel, Valentin I. Popa, Separation and characterization of some lignin resulted from organosolv pulping, Simpozionul științific „Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VIII-a, „ Materiale Și Procese Inovative” organizate de Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului”, Editia a VII-a la data de 17- 18 noiembrie, Iași, România, 2011.

Adina-Mirela Căpraru, **Iulian-Andrei Gîlcă**, Elena Ungureanu, Lucia Carmen Trincă, Teodor Măluțan, Valentin I. Popa, Study concerning treatment of birch veneer with hydroxymethylated-epoxidated lignin derivatives”, Simpozionul științific „Zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VIII-a, „ Materiale Și Procese Inovative” organizate de Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului”, Editia a VII-a la data de 17- 18 noiembrie, Iași, România, 2011.

Iulian-Andrei Gîlcă, Adina-Mirela Căpraru, Valentin I. Popa, Studies concerning the obtaining and characterization of lignophenols derivatives, poster, Simpozionul științific „Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului”, Editia a VII-a, 17-19 Noiembrie, Iasi, Romania, 2010.

Adina-Mirela Căpraru, **Iulian-Andrei Gîlcă**, Elena Ungureanu, Teodor Măluțan, Valentin I. Popa, Studies concerning the obtaining and characterization of copper complexes and lignin derivatives used in birch veneer protection, poster, Simpozionul științific „Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului”, Editia a VII-a, 17-19 Noiembrie, Iasi, Romania, 2010.

Corneliu Tănase, **Iulian-Andrei Gîlcă**, Adrian Cătălin Puițel and Valentin I. Popa, Nanodispersion based on lignin as a growth regulators, Simpozionul științific anual cu participare internațională: „Horticultura, Știința. Calitatea, Diversitate și Armonie”, Facultatea de Horticultură, 24-26 mai, Iași, România, 2013.