



Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Facultatea de Inginerie Chimică și

Protecția Mediului “Cristofor Simionescu”



**BIOMATERIALE DIN RESURSE REGENERABILE
PENTRU APLICAȚII INDUSTRIALE,
PROTECȚIA MEDIULUI ȘI MEDICINĂ**

-Rezumatul tezei de doctorat-

Conducător științific

Prof.Dr.Habil.Ing. Daniela ȘUTEU

Doctorand

Ing. Iulia NICA (NEBUNU)

IAȘI, 2023

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

Către _____

Vă facem cunoscut că, în ziua de _____ la ora _____
în _____ *, va avea
loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"Biomateriale din resurse regenerabile pentru aplicații industriale, protecția
mediului și medicină"**

elaborata de doamna Ing. **Iulia Nica (căsătorită Nebunu)** în vederea conferirii titlului
științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Măluțan Teodor
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | președinte |
| 2. Prof.univ.dr.habil.ing. Șuteu Daniela
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Conf.univ.dr.habil.ing. Rusu Lăcrămioara
Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău | referent oficial |
| 4. Conf.univ.dr.ing. Lutic Doina
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași | referent oficial |
| 5. Prof.univ.dr.habil.ing. Lisă Gabriela
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | referent oficial |

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



RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. Dan CAȘCAVAL

Secretar universitate,

Ing. Cristina NAGĂȚ

*pentru susținerile online se va preciza link-ul și soluția de software

CUPRINS

INTRODUCERE	9
Partea I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL BIOMATERIALELOR DIN RESURSE REGENERABILE	12
Capitolul 1. Resurse regenerabile.....	13
1.1. Principalii componenți ai resurselor regenerabile.....	13
1.1.1. Celuloza.....	13
1.1.2. Hemiceluloze.....	15
1.1.3. Lignina.....	16
1.1.4. Amidonul.....	16
1.1.5. Pullulan.....	18
1.1.6. Chitina și chitosan	19
1.2. Principalele direcții de valorificare a resurselor regenerabile	21
Capitolul 2. Biomateriale din resurse regenerabile.....	24
2.1. Biomateriale. Biomateriale din resurse regenerabile.....	24
2.2. Biomateriale din resurse regenerabile și direcții de valorificare	26
2.2.1. Biomateriale medicale din resurse regenerabile.....	27
2.2.2. Biosorbenți din resurse regenerabile.....	32
2.2.2.1. Tipuri de biosorbenți.....	35
2.2.2.2. Biosorbenți pe bază de polizaharide și poliaminozaharide	36
2.2.2.3. Biosorbenți pe bază de celuloză funcționalizată.....	38
BIBLIOGRAFIE.....	42
Partea II. CONTRIBUȚII PERSONALE LA STUDIUL BIOMATERIALELOR DIN RESURSE REGENERABILE PENTRU APLICAȚII INDUSTRIALE, PROTECȚIA MEDIULUI ȘI MEDICINĂ.....	68
Capitolul 1. OBIECTIVE.....	69
Capitolul 2. MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE ÎN PARTEA EXPERIMENTALĂ	70
2.1. Materiale utilizate ca biosorbenți.....	70
2.1.1. Celuloza microcristalină de tip Cellets.....	70
2.1.2. Fibre celulozice de tip vâscoză.....	71
2.1.3. Celuloza modificată chimic (S114) prin reacția de oxidare mediată de radicalul TEMPO în prezența sistemului NaClO, NaBr.....	72
2.1.4. Hidrogeluri hibride: polizaharide oxidate-alcool polivinilic.....	72
2.2. Specii chimice utilizate ca poluanți în studiile de biosorbție...	74
2.2.1. Coloranți sintetici organici.....	74
2.2.2. Ioni ai metalelor grele.....	76
2.3. Metode utilizate în abordarea studiilor experimentale.....	77
2.3.1. Metode de funcționalizare a resurselor regenerabile.....	77

2.3.2.	Metode fizico-chimice de caracterizare calitativă, cantitativă și structurală	79
2.3.2.1.	Metode de caracterizare calitativă și structurală.....	79
2.3.2.2.	Metode de determinare cantitativă.....	82
2.3.3.	Metode de separare. Adsorbția.....	83
2.3.3.1.	Mărimi utilizate pentru evaluarea procesului de adsorbție	84
2.3.3.2.	Factorii care influențează procesul de adsorbție	85
2.3.3.3.	Adsorbția statică.....	85
2.3.3.4.	Adsorbția în regim dinamic	92
Capitolul 3. Studii privind utilizarea celulozei microcristaline <i>Cellets</i> ca biosorbent pentru reținerea unor coloranți organici.....		96
3.1.	Caracterizarea biosorbentului <i>Cellets</i>	96
3.2.	Studiul biosorbției în sistem static.....	96
3.2.1.	Factori care influențează biosorbția coloranților pe biosorbentul <i>Cellets 200</i>	98
3.2.1.1.	Efectul pH-ului soluției, timpului de contact și a tipului de colorant.....	98
3.2.1.2.	Efectul dozei de biosorbent și a timpului de contact.....	99
3.2.1.3.	Efectul concentrației inițiale a colorantului și a tipului de colorant studiat.	100
3.2.1.4.	Efectul temperaturii.....	101
3.2.2.	Studiul biosorbției colorantului Albastru de Metil pe microceluloza <i>Cellets 200</i>	102
3.2.2.1.	Metodologia biosorbției statice.....	102
3.2.2.2.	Studiul echilibrului de biosorbție.....	103
3.2.2.3.	Studiul termodinamicii procesului de biosorbție.....	106
3.2.2.4.	Studiul cineticii procesului de biosorbție.....	107
3.2.2.5.	Studii de regenerare a biosorbentului.....	112
3.2.2.6.	Caracterizarea fizico-chimică a biosorbentului celulozic înainte și după biosorbția colorantului Albastru de Metil.....	113
3.2.3.	Studiul biosorbției colorantului Albastru de Metil pe celuloza microcristalină <i>Cellets 200</i> în sistem dinamic.....	115
3.2.3.1.	Metodologia procesului de biosorbție.....	115
3.2.3.2.	Metode analitice pentru determinări cantitative.....	116
3.2.3.3.	Modelarea datelor experimentale ale biosorbției în regim dinamic.....	117
3.2.3.4.	Proiectarea biosorbției în coloana cu strat fix.....	119
3.2.3.5.	Prelucrarea datelor experimentale de biosorbție în regim dinamic.....	122
3.2.3.6.	Caracterizarea biosorbentului <i>Cellets 200</i> înainte și după biosorbția colorantului Albastru de Metil în regim dinamic.....	126
3.2.3.7.	Regenerarea coloanei.....	127
3.3.	Concluzii.....	127

Capitolul 4. Studiul echilibrului de reținere a coloranților textili pe fibre de vâscoză și celuloză oxidată.....	130
4.1. Metodologia de lucru.....	130
4.2. Mărimi calculate.....	131
4.3. Metode analitice pentru determinări cantitative.....	131
4.4. Caracterizarea fizico-chimică a biosorbentului utilizat	131
4.4.1. Analiza FT-IR.....	131
4.4.2. Analiza prin difracție cu raze X.....	132
4.4.3. Modificări morfologice ale adsorbanților de celuloză în timpul oxidării mediate de TEMPO.....	133
4.5. Influența unor parametri operaționali asupra biosorbției coloranților organici.....	133
4.5.1. Influența pH-ului soluției.....	133
4.5.2. Influența cantității de biosorbent.....	135
4.5.3. Influența concentrației inițiale a colorantului și a tipului acestuia	136
4.6. Modelarea echilibrului de biosorbție.....	137
4.7. Concluzii	140
Capitolul 5. Studii privind proprietățile biosorbante ale hidrogelurilor pe bază de celuloză și acool polivinilic	142
5.1. Metodologia de lucru.....	142
5.2. Mărimi calculate.....	143
5.3. Metode analitice pentru determinări cantitative.....	143
5.4. Studiu preliminar al biosorbției coloranților textili pe hidrogeluri pe bază de alcool polivinilic.....	144
5.4.1. Biosorbția colorantului reactiv Orange 16.....	144
5.4.2. Biosorbția colorantului cationic Albastru de Metil.....	146
5.5. Studiul echilibrului de biosorbție a colorantului Albastru de Metil pe hidrogel Ox25C.....	148
5.5.1. Determinarea valorii pH_{PZC} în cazul hidrogelului Ox25C	149
5.5.2. Factori care influențează procesul de biosorbție a colorantului Albastru de Metil pe hidrogelul Ox25C.....	149
5.5.2.1. Influenta pH-ului soluției și a cantității de biosorbent.....	149
5.5.2.2. Influența concentrației și temperaturii inițiale a colorantului.....	150
5.5.3. Studiul echilibrului de biosorbție a colorantului Albastru de Metil pe hidrogelul Ox25C	151
5.5.4. Studiul termodinamicii procesului de biosorbție.....	154
5.5.5. Analiza fizico-chimică a biosorbentului Ox25C înainte și după biosorbția colorantului Albastru de Metil.....	156
5.5.5.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	156
5.5.5.2. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie	157
5.6. Evaluarea proprietăților biosorbitive ale hidrogelului Ox25C față de ionii metalici din soluții apoase.....	158
5.6.1. Parametrii care influențează procesul de biosorbție.....	159

5.6.1.1.	Influența pH-ului soluțiilor ionului metalic.....	159
5.6.1.2.	Influența cantității de hidrogel.....	161
5.6.1.3.	Influența temperaturii soluției și a concentrației inițiale a ionului metalic.....	162
5.6.1.4.	Influența timpului de contact al fazelor.....	163
5.6.2.	Studiul echilibrului de biosorbție a Co^{2+} pe hidrogelul Ox25C...	163
5.6.3.	Evaluarea termodinamicii procesului de biosorbție a Co^{2+} pe hidrogelul Ox25C.....	166
5.6.4.	Studiul cineticii procesului de biosorbție a Co^{2+} pe hidrogelul Ox25C.....	168
5.6.4.1.	Influența timpului de contact a fazelor.....	168
5.6.4.2.	Modelarea cinetică a procesului de biosorbție.....	168
5.6.5.	Caracterizarea biosorbentului înainte și după biosorbția ionilor Co^{2+}	174
5.6.5.1.	Spectroscopie FT-IR	174
5.6.5.2.	Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	175
5.6.5.3.	Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie	176
5.7.	Concluzii	177
6.	CONCLUZII GENERALE.....	181
	BIBLIOGRAFIE.....	186
	Lista publicațiilor cu diseminarea rezultatelor originale obținute în cadrul tezei de doctorat	196

Notă: În rezumatul tezei de doctorat se prezintă într-o formă succintă introducerea, materialele și metodele de cercetare și o parte din rezultatele originale obținute, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat notațiile și numerotarea pentru capitolele, paragrafele, figurile și tabelele utilizate în cadrul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Omenirea s-a dezvoltat de-a lungul secolelor datorită creativității și inventivității individuale sau colective, un rol decisiv în progresul tehnologic avându-l materiile prime și materialele noi descoperite sau sintetizate. Se poate afirma că materialele reprezintă esența dezvoltării civilizației umane. Evoluția lor a precedat iar alteori a succedat dezvoltării umane sau/și tehnologice. Noile materialele create, sub diverse forme și structuri, fie că sunt simple sau compozite, naturale sau sintetice, obținute prin sinteză chimică sau biotehnologii, fie că provin prin prelucrarea de materii prime regenerabile sau materiale clasice de sinteză stau la baza dezvoltării diferitor tehnologii moderne de fabricație, a unor produse de înalt nivel calitativ sau la baza dezvoltării unor metode de separare performanțe aplicabile în cele mai diverse domenii: de la protecția mediului la asigurarea calității vieții oamenilor (medicină, calitatea produselor, bioinginerie).

În societatea contemporană se poate observa că dezvoltarea tehnico-informațională și explozia demografică, au generat numeroase dezechilibre ecologice, mutații genetice și nu în ultimul rând, epuizarea resurselor de materii prime. În acest context, se impune obținerea unor (bio)materiale pentru separări performante, respectiv identificarea unor biomateriale compatibile cu membranele și structurile celulare, dar și sintetizarea unor materiale controlabile la nivel molecular.

În această direcție, în prezent, se remarcă intensificarea preocupărilor pentru valorificarea materialelor existente în cantități impresionante în natură, dar și a resurselor regenerabile, a deșeurilor organice și a studiului capacității organismelor vii de a sintetiza materiale, cu funcțiuni specializate, pentru a soluționa o serie de probleme stringente referitoare la asigurarea resurselor, conștientizarea caracterului epuizabil al resurselor tradiționale pe bază de petrol

și cărbuni, reciclabilitatea materialor și încadrarea în principiile dezvoltării durabile și sustenabile.

Teza de doctorat abordează o tematică de certă actualitate, care se înscrie pe direcțiile de preocupări și cercetare ale instituțiilor și organismelor abilitate la nivel național și internațional, aceea a studierii de noi materiale cu proprietăți adsorbante, prin prelucrarea diferitor tipuri de resurse regenerabile, în scopul utilizării lor în protecția mediului, respectiv al depoluării mediilor apoase și redării lor circuitului natural sau industrial.

În cadrul tezei de doctorat s-au studiat proprietățile (bio)adsorbitive ale unor materiale noi, pe bază de celuloză, manufacturate sub diferite forme (hidrogel, celuloză microcristalină granulară, fibre celulozice), în reținerea de coloranți organici și ioni metalici, compuși chimici poluanți ai apelor de suprafață. Modelarea procesului de (bio)adsorbție s-a realizat pe baza modelelor din literatura de specialitate, urmărindu-se determinarea unor parametri cantitativi care prin comparație cu valorile corespunzătoare obținute în cazul unor materiale adsorbante cunoscute și citate în literatura de specialitate să permită evaluarea eficacității acestora ca noi tipuri de (bio)adsorbanti (biosorbenți).

Obiectivul general al acestei teze de doctorat, l-a reprezentat caracterizarea unor noi tipuri de biomateriale pe bază de resurse regenerabile și evaluarea potențialului (bio)adsorbant în vederea utilizării cu eficiență crescută în reținerea de poluanți și micropoluanți chimici din medii apoase. În acest sens ne-am oprit la polizaharide, respectiv celuloza, care a fost în prealabil supusă unor procese chimice de funcționalizare, în prezență de reactivi ecologici, pe baza unor reacții care decurg în condiții blânde.

Teza de doctorat este structurată în două părți, o primă parte cuprinde un studiu de literatură care evidențiază stadiul actual al cunoașterii în domeniul biomaterialelor din resurse regenerabile și respectiv, al biosorbenților din această categorie și o a doua parte care prezintă contribuțiile personale aduse de

doctorandă acestui domeniu, respectiv cel al biosorbenților obținuți din resurse regenerabile. Teza de doctorat conține 197 pagini, 62 de figuri, 32 tabele și 357 referințe bibliografice.

Partea I cuprinde două capitole și se încheie cu referințele bibliografice aferente. **Capitolul 1** prezintă date generale referitoare la caracterizarea resurselor regenerabile, clasificarea acestora dar și o serie de aplicații ale lor. **Capitolul 2** prezintă aspecte generale despre clasificarea și caracterizarea biomaterialelor, precum și direcții de utilizare ale acestora, insistându-se pe utilizarea ca biosorbenți.

Partea a II-a, referitoare la contribuțiile personale aduse dezvoltării acestui domeniu, este structurată pe cinci capitole, Concluzii generale și Bibliografie. **Capitolul 1** prezintă obiectivele principale ale tezei de doctorat și direcțiile de realizare ale acestora. **Capitolul 2** descrie succint metodele și materialele utilizate în realizarea părții experimentale. **Capitolul 3** sintetizează rezultatele studiilor efectuate privind utilizarea celulozei microcristaline *Cellets* ca biosorbent pentru reținerea unor coloranți organici (colorantul reactiv Roșu Brilliant HE-3B (BRed), colorantul cationic Albastru de Metil (MB), Orange 16 (RO), Rodamină B (RhB)). În **Capitolul 4** sunt prezentate rezultatele studiilor referitoare la procesul de biosorbție al unor coloranți organici (colorantul reactiv Roșu Brilliant HE-3B (BRed) și colorantul cationic Albastru de Metil (MB)) pe biosorbenți pe bază de fibre celulozice de tip vâscoză și celuloză oxidată (S114), iar în **Capitolul 5** sunt sistematizate rezultatele referitoare la testarea potențialului biosorbentiv al hidrogelurilor pe bază de acool polivinilic reticulat cu polizaharide (tricarboxi-celuloză) în reținerea de ioni metalici (Cu(II) și Co(II)), precum și a unui colorant organic (colorantul cationic Albastru de Metil). Urmează **Concluziile generale**, respectiv o centralizare și sistematizare a concluziilor prezentate în capitolele anterioare. La finalul părții de contribuții personale este prezentată **Bibliografia** aferentă acestei părți a tezei.

Partea I

STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL BIOMATERIALELOR DIN RESURSE REGENERABILE

Capitolul 1. Resurse regenerabile

1.1. Principali componenți ai resurselor regenerabile

Materialele naturale, prezente în toate biosistemele din jurul nostru, sunt materiale compozite, constituite în principal din polizaharide, poliaminozaharide (celuloză, hemiceluloză, lignină, chitină, chitosan), proteine, toate în cantități variabile și amestecuri diferite proporționate, dependente de tipul și proveniența materialului de bază.

1.1.1. Celuloza

Cea mai abundentă resursă de polimeri naturali, dar și cea mai reprezentativă polizaharidă naturală este de departe *celuloza* (Kaplan, 1998). Datorită structurii fibroase, a suprafeței interne mari (determinată de dimensiunea și distribuția porilor), a higroscopicității ridicate (corelată cu structura poroasă și prezența grupelor hidroxilice) și a posibilității de funcționalizare cu reactivi organici, celuloza își găsește în zilele noastre nenumărate aplicații în domenii din ce în ce mai largi (Gorduză și colab., 2002; Klemm și colab., 2011; Siro și Plakett, 2010; Coșeri, 2021).

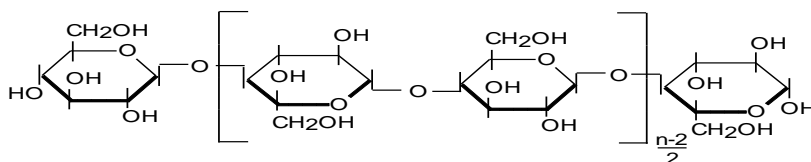


Figura 1.1. Structura macromoleculii de celuloză (Gorduză și colab., 2002)

1.1.2. Hemiceluloze

Hemicelulozele reprezintă o componentă majoră a pereților celulelor vegetale. Acestea includ xiloglucani, xilani, mannani și glucomannaniși β (1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4)–glucani. Aceste tipuri de hemiceluloze sunt prezente în pereții celulari ai tuturor plantelor terestre, cu excepția glucanilor β (1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 4), care sunt limitați doar la câteva familii de plante. Hemiceluloza este un compus cu catenă relativ scurtă și, prin urmare, ocupă longitudinal același spațiu ca unitatea de anhidroglucoză din lanțul de celuloză.

1.1.3. Lignina

Lignina reprezintă 16-33% din compoziția biomasei vegetale, fiind un material ieftin, natural sau disponibil ca produs secundar din industria hârtiei și celulozei (50 de milioane de tone/an). Lignina este considerată a doua cea mai abundentă resursă naturală, fiind cel mai reprezentativ polimer aromatic (fenolic) (Suhas și colab., 2007), a cărei funcție principală este de a cimenta fibrele de celuloză din plante. Lignina (Figura 1.2.) este un polimer complex tridimensional, care conține multiple grupări funcționaleleale oxigenului (hidroxil fenolic și alcoolic, carbonil, carboxil, metoxil, eter) care pot fi responsabile de capacitatea adsorbantă (Suteu și colab., 2011a).

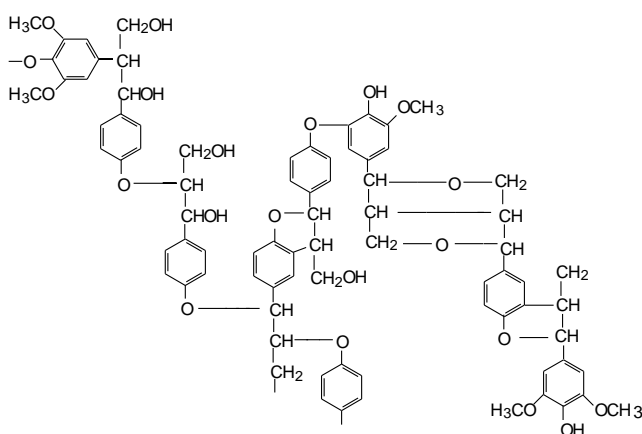


Figura 1.2. Structura ligninei (Suteu și colab., 2011a)

1.1.4. Amidonul

Amidonul este o altă polizaharidă, care se regăsește pe lista de materii prime pentru obținerea de biomateriale. Din punct de vedere structural este un amestec de două componente: amiloza (10-20%) reprezentând partea solubilă, aflată în interiorul granulelor de amidon și amilopectină (80-90%) prezentă la suprafața particulei, constituind partea insolubilă a macromoleculii (Gorduza și colab., 2002; Encalada și colab., 2018; Jiang și colab., 2020; Apriyanto și colab., 2022; Adigwl și colab., 2022).

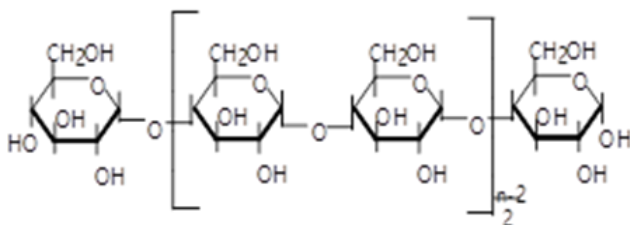


Figura 1.3. Structura amilozei (Gorduza și colab., 2002)

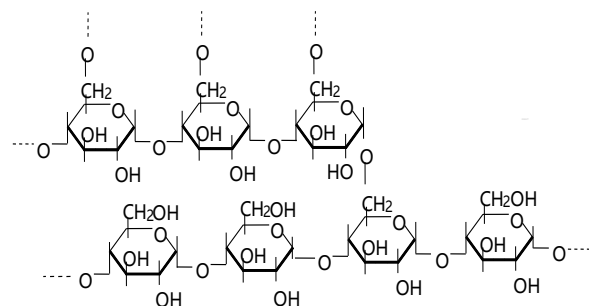


Figura 1.4. Structura amilopectinei (Gorduza și colab., 2002)

1.1.5. Pullulan

Pullulanul este un polizaharid natural produs din amidon de către ciuperca *Aureobasidium pullulans* (Sugumaran și Pommusani, 2017; Amusha și colab., 2022). Este parțial solubil în dimetilformamidă (DMF) și dimetilsulfoxid (DMSO) și insolubil în alți solvenți organici. Pullulanul diferă de majoritatea polizaharidelor prin faptul că este ușor solubil în apă, ca urmare a gradului scăzut de legături de hidrogen în forma sa cristalină (Lochhead, 2017; Sugumaran și Pommusani, 2017; Amusha și colab., 2022). Soluțiile sale apoase sunt stabile și prezintă o vâscozitate relativ mică în comparație cu alte polizaharide solubile în apă. Pullulanul se descompune la 250-280°C, este modelabil și spinabil, fiind un

bun adeziv și liant. De asemenea, este non-toxic, non-mutagen, inodor, fără gust, comestibil și biodegradabil. Ca urmare a acestor proprietăți are numeroase aplicații comerciale, în principal în industria alimentară, farmaceutică și medicală (Sogh și colab., 2021; Rajalekshmy și colab., 2021; Mishra și colab., 2022; Muthusamy și colab., 2022). O aplicație interesantă este în industria cosmetică unde se folosește pullulan cu până la 35% etanol în apă pentru a obține agenți de fixare ai părului derivați în mod natural, cu timpi de uscare îmbunătățiți; s-a constatat că timpii de uscare scad odată cu creșterea cantității de alcool (Lochhead, 2017; Coltelli și colab., 2020).

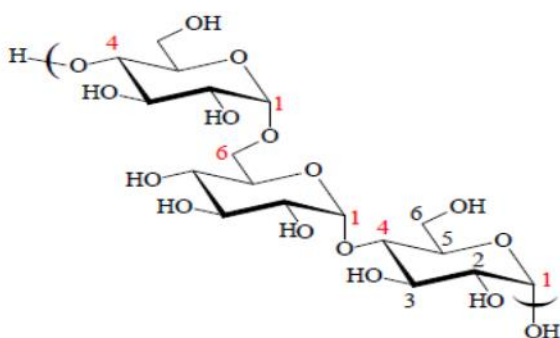


Figura 1.5. Structura chimică a Pullulanului

1.1.6. Chitina și chitosan

Chitina face parte din clasa poliaminozaharidelor de origine animală sau vegetală, fiind constituentul principal al carapacei crustaceelor, al tegumentului dur al viermilor (Iber și colab., 2022). De asemenea, face parte și din compoziția unor ciuperci și drojdii precum *Chytridiaceae*, *Blastocladiaceae* și *Ascomydes*. Macromolecula de chitină este formată din unități de 2-acetamido-2-dezoxo- β -D- glucoză (Figura 1.6.), legate între ele 1,4- β -glicozidic, stabile la degradări chimice și biologice. *Chitosanul* (Figura 1.7.) este o polizaharidă liniară fiind compusă din unități repetitive de 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranoză unite prin legături β -D-1 \rightarrow 4, și un număr mai mic de unități de N-acetil-D-glucozamină (derivatul deacetilat al chitinei).

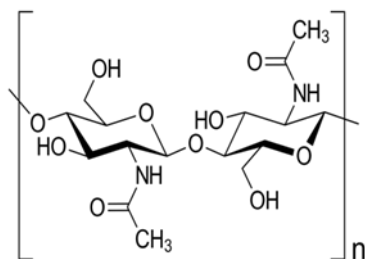


Figura 1.6. Macromolecula de chitină

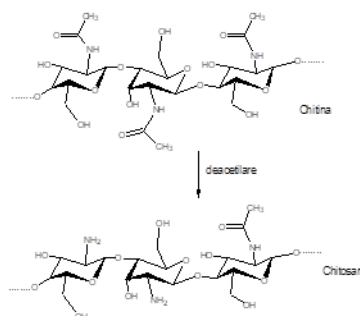


Figura 1.7. Schema de deacetilare a chitinei cu obținerea chitosanului

Capitolul 2. Biomateriale din resurse regenerabile

Ținând cont de faptul că literatura de specialitate prezintă o clasificare și o descriere foarte vastă despre biomateriale din resurse regenerabile, în acest capitol sunt prezentate doar o categorie de biomateriale din resurse regenerabile.

Astăzi domeniul **biomaterialelor** este plin de studii și discuții despre tratamente care utilizează procese (bio)tehnologice astfel încât prin intermediul acestor (bio)materialele să se ajute la formarea țesuturilor și la refacerea funcțiilor corporale. De fapt, conceptul de “materiale inteligente”, adică materiale care provoacă și stimulează formarea țesuturilor, a devenit un element de bază în domeniu, așa cum se poate observa din nenumărate studii care implică toate clasele de materiale, inclusiv metale, ceramică, polimeri și compozite.

Pentru clasificarea biomaterialelor nu sunt stabilite criteriile stricte, unanim recunoscute, astfel încât în literatura de specialitate vor fi întâlnite simultan mai multe clasificări după diverse criterii. Dacă luăm în considerare *proveniența și natura chimică* putem distinge (Chielini și Morelli, 2011; Gupta și colab., 2016; Detsch și colab., 2018; Hudecki și colab., 2019; Ajamal și colab., 2022):

➤ **biomateriale naturale** (materiale biologice): organice (de origine animală sau vegetală) și anorganice;

➤ **biomateriale sintetice**: metalice (aliaje), polimerice, ceramice.

Dacă ne referim la *domeniile de utilizare*, biomaterialele pot fi:

-
- biomateriale medicale;
 - biomateriale de interes ecologic – biosorbenții;
 - vehicule pentru eliberare controlată de principii biologice active;
 - auxiliari alimentari;
 - produși farmaceutici.

2.2. Biomateriale din resurse regenerabile și direcții de valorificare

2.2.1. Biomateriale medicale din resurse regenerabile

În funcție de natura țesutului la a cărui refacere contribuie, biomaterialele medicale, naturale sau sintetice, pot fi:

- *biomateriale pentru înlocuire de țesut dur* (oase, dinți, cartilajii);
- *biomateriale pentru înlocuirea de țesut moale* (piele artificială, vase de sânge, ficat, ochi, inima, ligament);
- *biomateriale cu funcții specifice* – spre exemplu, biomateriale utilizate pentru realizarea de membrane pentru transport de medicamente și sânge, membrane de dializă, stimulare cardiacă, plămân artificial, biomateriale de diagnostic, terapie, instrumentație etc.

În funcție de interacțiunea cu mediul biologic, reprezentat de organismul viu, există următoarele tipuri de biomateriale medicale:

- *bioinerte* (sau inerte chimic);
- *bioactiv*;
- *biodegradabile* (sau *bioresorbabile*).

Se pot realiza biomateriale medicale pe bază de polimeri organici, materiale compozite macromoleculare, aliaje metalice (oțeluri aliate cu crom, cobalt, molibden, titan) sau materiale ceramice și caracterizate prin biocompatibilitate, care își găsesc numeroase direcții de aplicare (Gorduza și colab, 2002; Ratner și Bryant, 2004; Tathe și colab., 2010; Elnashar, 2010; Lin și colab., 2012; Patel și Gohil, 2012; Mohd și colab., 2019; Ratner, 2019): în ortopedie, în medicina recuperatorie, în oftalmologie, în cardiologie, în

stomatologie, în chirurgii estetice, dispozitive medicale, în farmacie, în cosmetică și dermatocosmetică.

2.2.2.1. Tipuri de biosorbenți

Selectarea unor noi biosorbenți este determinată de o serie de criterii dintre care putem aminti:

- asigurarea unei eficiențe ridicate pentru procesul de biosorbție (afinitate mare și capacitate de legare a poluantului, cinetică de sorbție, proprietăți de regenerare și cost redus),
- rentabilitate,
- disponibilitate și
- proprietăți de adsorbție.

2.2.2.2. Biosorbenți pe bază de polizaharide și poliaminozaharide

Deoarece polizaharidele și poliaminozaharidele, de tipul celulozei, chitinei și chitosanului sunt printre biopolimerii naturali care se găsesc din abundență în natură, s-a încercat utilizarea lor în obținerea de biomateriale compozite sub diverse forme (cristale, fibre, hidrogeluri).

Tablelul 2.1. Biosorbenți pe bază de chitină și chitosan pentru reținerea de specii chimice poluante

Biosorbent	Specie chimică reținută	Bibliografie
Chitosan–glutaraldehydă	Colorant Direct Blue 71	(Lo'pez-Cervantes și colab., 2018)
Compozit pe bază de compozit chitosan din cochilie de crab/frunze de neem	Colorant Albastru de Metil	(Francis și colab., 2020)
Granule de nanochitosan /sodium alginat/ celuloză microcristalină	Cu(II)	(Vijayalakshmi și colab., 2017)
Mărgelile de sticlă acoperite cu chitosan cu diferite grade de deacetilare	Colorant tartrazină	(Vieira și colab., 2018)
Granule de celuloză/chitină	Pb(II)	(Zhou și colab., 2004)
Hidrogel pe bază de chitosan	Colorant Malachite Green	(Song și colab., 2019)
Granule de celuloză/chitină	Colorant Malachite Green	(Shetty și colab., 2022)

2.2.2.3. Biosorbenți pe bază de celuloză funcționalizată

Tabel 2.3. Biosorbenți pe bază de celuloză funcționalizată prin oxidare sau reticulare pentru reținerea de specii chimice poluante

Biosorbent	Specie chimică reținută	Bibliografie
Celuloză oxidată selectiv	Co (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II), Cr (VI) Cu (II), Fe (II), As (V)	(Liu și colab., 2021; Pierre și colab., 2017; Yu și colab., 2022; Xing și colab., 2021) (Ciopec și colab., 2021; Fiol și colab., 2019; Kose și colab., 2020; Si și colab., 2021)
Derivat de celuloză cu trei grupe carboxilat (TCC) obținut prin oxidarea selectivă (cu TEMPO-periodat-clorit) a celulozei din lemn brut	Pb(II)	(Sharma și colab., 2021)
Nanofibre de celuloză oxidată TEMPO (TOCNFs).	Methylene Blue, Brilliant Blue, Basic Violet 1 și Rhodamine, Toluidine Blue.	(Batmaz și colab., 2014; Hussain și colab., 2018) (Al-Ahmed și colab., 2020) (Pottathara și colab., 2020) (Chen și colab., 2014)
Adsorbanți nanostructurați obținuți prin reticularea cu polietilenimină ramificată a TOCNF	Ioni metalici și molecule organice (coloranți)	(Zhu și colab., 2016; Wang și colab., 2017)
Celuloză modificată cu etilendiamină	Amitriptilină (medicament)	(Bezera și colab., 2017)
Celuloză reticulată cu acrilonitril, hidroxilamină, acid acrilic, glicidil metacrilat, uree, etc.	Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cr(VI), Cu(II), Fe(II), Hg(II), Z(II)	(Hokkanen și colab., 2016)
Nano fibre de celuloza oxidată TEMPO (TOCNF) și reticulată cu polietilenimină (PEI-TOCNF)	Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) p-nitrofenol amoxicilină	(Melone și colab., 2015)
Celuloză extrasă din biomasă lignocelulozică și prelucrată ulterior fizic, chimic și fizico-chimic	Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)	(Kumar și colab., 2017)
Nanofibre de celuloză oxidată-TEMPO	Cu(II)	(Zhu și colab., 2017)
Celuloza prelucrată prin grefarea de grupări funcționale prin radiații	Acid Blue 25 Acid Blue 74	(Goel și colab., 2015)
Celuloză din fibre de sisal reticulată cu g-acid acrilic	Cu(II), Ni(II)	(Hajleth și colab., 2013)
Membrană din polietilenimină-H ₂ O ₂ și celuloză oxidată	Cr(VI)	(Zhang și colab., 2019)
Celuloză microcristalină (Cellets)	Methylene Blue; Brilliant Red HE-3B	(Suteu și colab., 2015; Nica și colab., 2020a)
Fibre de celuloză oxidată TEMPO	Brilliant Red HE-3B; Methylene Blue	(Suteu și colab., 2017)

Partea II.

CONTRIBUȚII PERSONALE LA STUDIUL BIOMATERIALELOR DIN RESURSE REGENERABILE PENTRU APLICAȚII INDUSTRIALE, PROTECȚIA MEDIULUI ȘI MEDICINĂ

Capitolul 1. Obiective

Teza de doctorat intitulată “*Biomateriale din resurse regenerabile pentru aplicații industriale, protecția mediului și medicină*” s-a dezvoltat având ca **obiectiv general**:

- Testarea potențialului biosorbativ al unor biomateriale obținute prin valorificarea unor resurse regenerabile pe bază de celuloză în vederea utilizării în procese de epurare a apelor uzate.

Obiectivele specifice pentru atingerea obiectivului general sunt:

- Determinarea potențialului biosorbativ al unor biomateriale celulozice în studii de (bio)adsorbție a coloranților textili din sisteme apoase, în regim de lucru static și dinamic;
- Determinarea potențialului biosorbativ al unor biomateriale celulozice în studii de (bio)adsorbție a ionilor metalici din sisteme apoase, în regim static;
- Identificarea unor potențiale aplicații ale biomaterialelor încărcate cu coloranți și/sau ioni metalici reținuți din medii apoase.

Capitolul 2. Materiale și metode utilizate în partea experimentală

În acest capitol sunt prezentate atât materialele cât și metodele utilizate în partea experimentală.

2.1. Materiale utilizate ca biosorbenți:

- Celuloza microcristalină de tip Cellets;
- Fibre celulozice de tip vâscoză;
- Celuloza modificată chimic (S114) prin reacția de oxidare mediată de radicalul TEMPO în prezența sistemului NaClO, NaBr;
- Hidrogeluri hibride: polizaharide oxidate-alcool polivinilic.

2.2. Specii chimice utilizate ca poluanți în studiile de biosorbție:

- Coloranți sintetici organici: Orange 16, Albastru de Metil, Roșu Brilliant HE-3B și Rhodamina B;
- Ioni ai metalelor grele: Co^{2+} și Cu^{2+}

2.3. Metode utilizate în abordarea studiilor experimentale

2.3.1. Metode de funcționalizare a resurselor regenerabile: una dintre metodele prin care se poate realiza această transformare este reprezentată de oxidarea selectivă folosind un agent de oxidare adecvat.

2.3.2. Metode fizico-chimice de caracterizare calitativă, cantitativă și structurală

2.3.2.1. Metode de caracterizare calitativă și structurală:

- Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)
- Microscopie electronica de baleiaj (SEM)
- Difracția cu raze X

2.3.2.2. Metode de determinare cantitativă:

- Spectroscopia în domeniul Ultraviolet și Vizibil (UV-Viz)

2.3.3. Metode de separare. Adsorbția:

- Adsorbția în regim static
- Adsorbția în regim dinamic.

Capitolul 3. Studii privind utilizarea celulozei microcristaline *Cellets* ca biosorbent pentru reținerea unor coloranți organici

Acest capitol are ca *obiective*: evaluarea potențialului biosorbativ al celulozei microcristaline *Cellets* 200 în sistem static și dinamic în procese de reținerea unor coloranți organici: Roșu Brilliant HE-3B (BRed), Orange 16 (RO), Albastru de Metil (MB) și Rodamină B (RhB); studiul biosorbției în sistem static: studiul echilibrului, a termodinamicii și cineticii procesului de reținere a colorantului Albastru de Metil (MB) și studiul biosorbției în sistem dinamic: modelarea procesului de biosorbție în cazul colorantului Albastru de Metil (MB).

3.2. Studiul biosorbției în sistem static

Echilibrul de biosorbție este influențat de o serie de factori care pot fi grupați în două categorii: variabile de proces, cum ar fi pH, temperatură, doza de biosorbent, concentrația inițială de specie chimică, timpul de absorbție, prezența agitării și variabile caracteristice biosorbentului și adsorbitului: structura biosorbentului și mărimea particulelor de biosorbent, structura colorantului, dimensiunea și forma moleculei de colorant, încărcarea electrică și concentrația speciei chimice .

Determinarea concentrației coloranților la echilibru s-a făcut prin analiza probelor prelevate din soluțiile apoase, folosind metoda spectrofotometriei în UV-VIS. Pentru aceasta, probe din soluția inițială au fost prelevate și prelucrate astfel încât absorbanta probelor să se situeze în domeniul de liniaritate al curbei de etalonare, respectând legea Lambert- Beer. Folosind absorbanțele a 5 probe de analizat de concentrație cunoscută s-a obținut ecuația dreptei de etalonare (Figurile 3.1. a–d) pe baza căreia s-a calculat concentrația colorantului în soluția analizată.

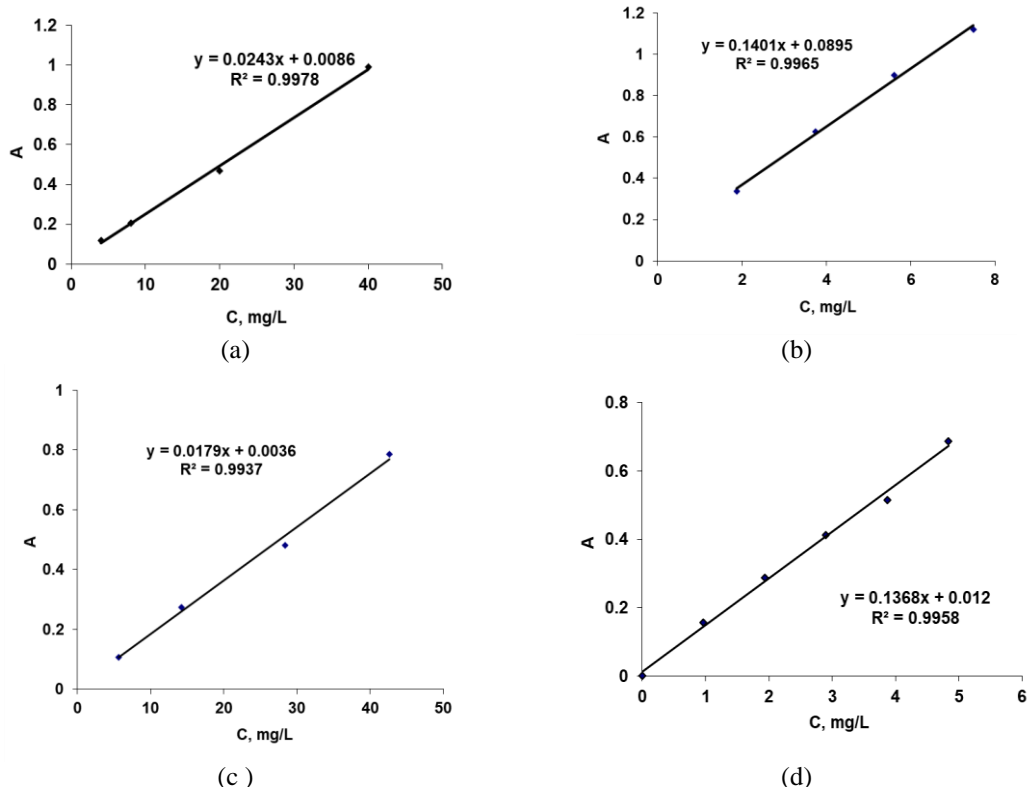


Figura 3.1. Curbele de etalonare pentru determinarea concentrației coloranților: Roșu Brilliant HE-3B (BRed)-a, Albastru de Metil (MB)-b, Orange 16 (RO)-c, Rodamină B (RhB)-d

3.2.1. Factori care influențează biosorbția coloranților pe biosorbentul *Cellets 200*

3.2.1.1. Efectul pH-ului soluției, timpului de contact și a tipului de colorant

Din Figura 3.2.b se observă că un colorant anionic este mai bine reținut dacă este prezent în medii acide (pH=2) deoarece grupările sale funcționale sunt sub formă de sare disociată. Pentru coloranții cationici este eficientă biosorbția din medii ușor alcaline, când grupările lor funcționale sunt prezente sub formă cationică.

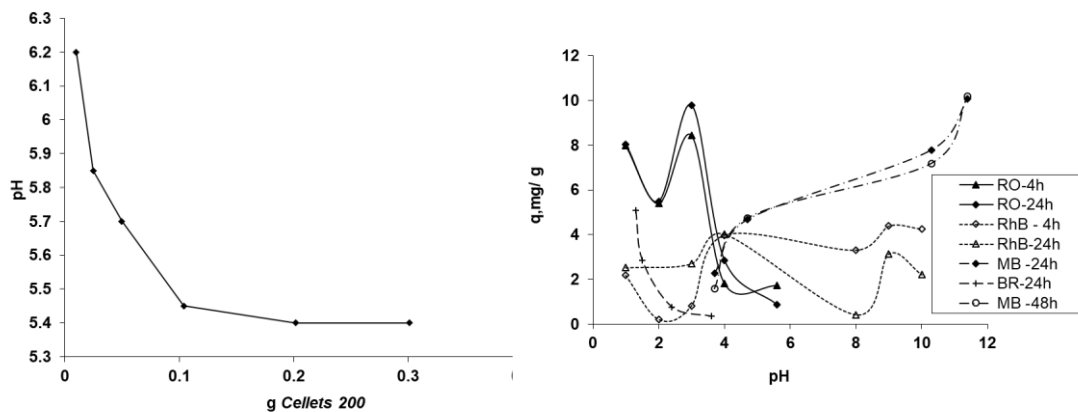


Figura 3.2. (a) Determinarea pH_{PZC} pentru *Cellets 200*; (b) Efectul pH-ului, a timpului de contact al fazelor și a tipului de colorant în procesul de biosorbție a coloranților pe *Cellets 200*: BRed-50 mg/L; MB-51,2 mg/L; RhB -29,04 mg/L; RO -30,6 mg/L; doza de celuloză-2 g/L, timp de adsorbție-24 h, $T=20^{\circ}C$ (Nica și colab., 2017).

3.2.1.2. Efectul dozei de biosorbent și a timpului de contact

Din rezultatele prezentate în Figura 3.3. se observă că reținerea unei anumite cantități de colorant pe unitatea de masă de celuloză scade odată cu creșterea cantității de material bioadsorbant, sugerând o capacitate relativ scăzută de biosorbție. În cazul coloranților studiați, o cantitate de 2,4 g biosorbent/L pentru RO și 4,4 g/L în cazul RhB asigură capacitatea de sorbție cea mai ridicată și de aceea a fost aleasă pentru experimentele ulterioare. De asemenea, se observă o reconfirmare a creșterii cantității de colorant reținut odată cu creșterea timpului de contact al fazelor (Nica și colab, 2017).

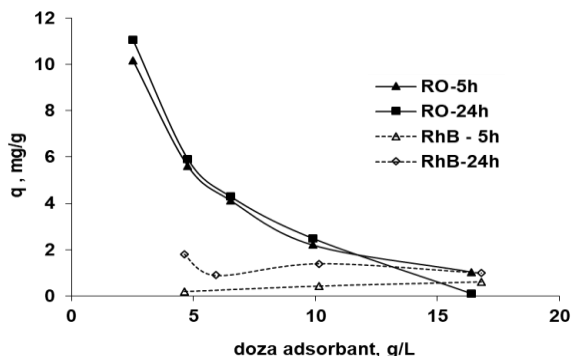


Figura 3.3. Efectul dozei de biosorbent asupra biosorbției coloranților RO și RhB pe celuloza microcristalină tip *Cellets 200*: RO: $C_0=30,6$ mg/L; $pH=3$; 24 h; $T=25^{\circ}C$; RhB: $C_0=29,04$ mg/L; $pH=9$; 24 h; $T=25^{\circ}C$ (Nica și colab., 2017).

3.2.1.3. Efectul concentrației inițiale a colorantului și a tipului de colorant studiat

Se observă o creștere a capacității de biosorbție odată cu creșterea concentrației inițiale a coloranților, dar și o diferență clară între capacitățile de biosorbție în funcție de tipul/structura colorantului și de masa sa moleculară. Astfel, de exemplu, dintre cei doi coloranți reactivi s-a reținut mult mai bine colorantul Orange 16, mai puțin voluminos și capabil să acceadă la pozițiile de reținere din interiorul particulei de biosorbent (Nica și colab., 2017).

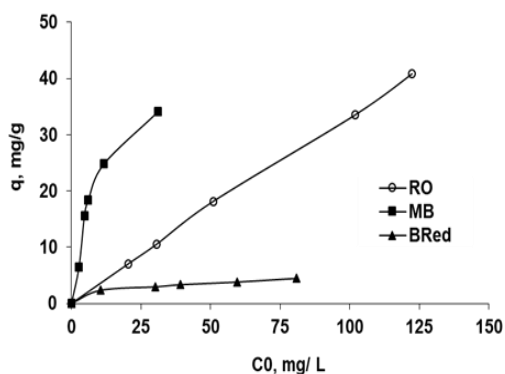


Figura 3.4. Efectul concentrației inițiale a colorantului asupra biosorbției pe celuloză microcristalină *Cellets 200*: MB- pH=11,5; doza de biosorbent = 2 g/L; RO- pH=2, doza de biosorbent = 2,4 g/L; BRed- pH=2, doza de biosorbent = 4 g/L, 24 h, T = 25°C (Nica și colab., 2017).

3.2.2. *Studiul biosorbției colorantului Albastru de Metil pe microceluloza Cellets 200*

3.2.2.1. Metodologia biosorbției statice.

Condițiile statice de realizare a biosorbției au presupus contactarea unor volume de 25 mL soluție având concentrația inițială a colorantului MB în intervalul 17–103 mg/L cu cantități constante de biosorbent, valoarea pH-ului soluției fiind menținută la valoarea stabilită anterior (pH=11,4). Sistemul, menținut la trei temperaturi diferite: 10°C, 25°C, 60°C, a fost supus agitării intermitente. Fazele au fost păstrate în contact un timp de 24 de ore după care în soluție s-a determinat concentrația de colorant la echilibru prin metoda spectrofotometrică. Izotermele de biosorbție sunt prezentate în Figura 3.5. (Șuteu și colab., 2019).

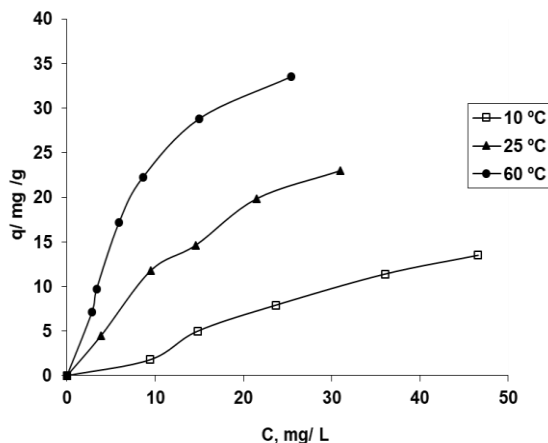


Figura 3.5. Izotermele de biosorbție a colorantului Albastru de Metil pe celuloza microcristalină *Cellets 200*. Condiții de lucru: 10, 25 și 60 °C; pH = 11,4; doza de biosorbent = 2 g/L; timp de contact - 24 ore (Șuteu și colab., 2019).

3.2.2.3. Studiul termodinamicii procesului de biosorbție

Pentru a evalua efectul temperaturii asupra biosorbției colorantului cationic considerat (Albastru de Metil) pe granulele de celuloză microcristalină *Cellets 200* și pentru a înțelege natura procesului de biosorbție (care ar putea fi fizic, chimic sau combinat, dar fără o delimitare clară), s-au calculat parametrii termodinamici folosind valorile constantei Langmuir, K_L (L/mol).

Tabelul 3.4. Parametrii termodinamici caracteristici biosorbției colorantului Albastru de Metil pe celuloza *Cellets 200* (Suteu și colab., 2019)

T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
283	- 0,853		
298	- 3,929	24,371	91,606
333	- 5,833		

Analiza datelor din Tabelul 3.4., a condus la următoarele concluzii (Suteu și colab., 2019):

- Valorile negative ale energiei libere Gibbs, ΔG^0 , indică faptul că biosorbția colorantului cationic pe biomaterialul celulozic studiat este un proces spontan.

• Valoarea obținută pentru ΔH^0 este relativ mică, insuficientă pentru ca adsorbția să fie chimică. În cazul procesului studiat, valoarea obținută pentru biosorbția colorantului MB pe biosorbentul *Cellets 200* sugerează, în acord cu energia de biosorbție dedusă din ecuația DR, că procesul de biosorbție este mai mult de natură fizică decât chimică.

• Valoarea pozitivă a entropiei de adsorbție (ΔS^0) caracterizează creșterea dezordinii la interfața solid-soluție în timpul biosorbției colorantului și posibilitatea unor modificări structurale în adsorbat și adsorbant.

3.2.2.6. Caracterizarea fizico-chimică a biosorbentului celulozic înainte și după biosorbția colorantului Albastru de Metil

Studiile anterioare (Suteu și colab., 2015) au permis identificarea în spectrul FTIR al celulozei microcristaline *Cellets 200*, a unui pic larg în banda $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ datorat vibrației de întindere OH. De asemenea, picul ascuțit de la 2922 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de întindere CH, iar picul de la 1645 cm^{-1} apare ca rezultat al vibrațiilor legăturii O-H din apa absorbită sub formă de umiditate, deoarece regiunea cuprinsă între $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ cuprinde totalitatea C-O-C de întindere simetrică, deformare plană OH, întindere asimetrică C-O-C și vibrații CC, C-OH, inel CH și grup lateral (Figura 3.10). După biosorbția colorantului Albastru de Metil, au fost identificate câteva mici modificări în structura biosorbentului celulozic prin studiul spectrelor FTIR și a imaginilor SEM (Suteu și colab., 2019).

În Figura 3.11.a sunt prezentate imagini SEM ale granulelor de celuloza *Cellets 200* libere și încărcate cu colorant cationic Albastru de Metil.

Din imaginile SEM făcute celulozei microcristaline *Cellets 200* înainte de a fi utilizată în procesul de biosorbție (Figura 3.11.a) se observă structura granulară a celulozei ca un sferoid de dimensiuni mici, în intervalul $200-350\text{ }\mu\text{m}$. Analiza imaginilor SEM pentru granulele de celuloza *Cellets 200* încărcate cu colorant cationic Albastru de Metil (Figura 3.11.b), evidențiază existența doar

a unor mici modificări în structura granulelor inițiale. Integritatea și dimensiunea particulelor rămân în cea mai mare parte neschimbate după biosorbția colorantului (Suteu și colab., 2019).

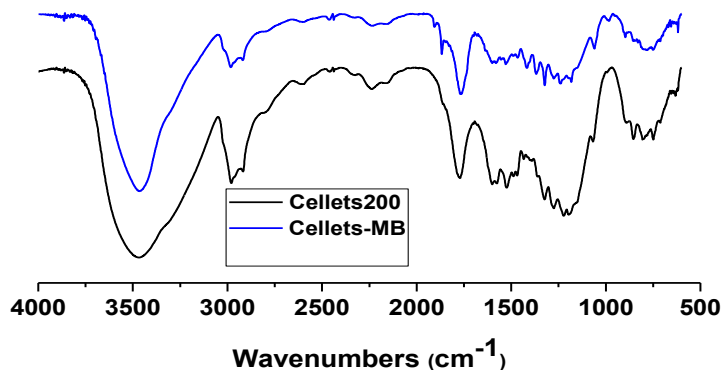
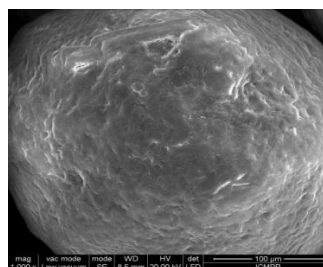
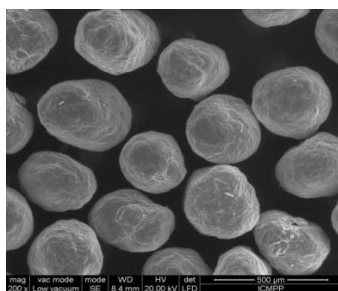
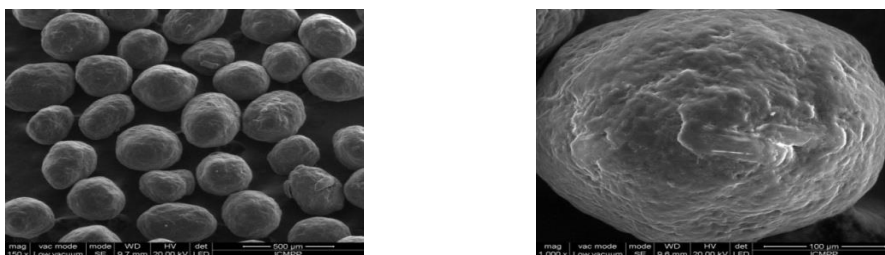


Figura 3.10. Spectrele FTIR pentru celuloza *Cellets 200* înainte și după biosorbția colorantului Albastru de Metil (Suteu și colab., 2019).

Luând în considerare aceste aspecte evidențiate de spectrele FTIR și imaginile SEM se poate concluziona că biosorbția colorantului nu a influențat în mod semnificativ structura celulozei, sugerând un proces de reținere pe suprafață. Chiar și la nivelul de suprafață al granulelor *Cellets 200*, nu se observă niciun efect după biosorbție, astfel încât se poate spune că materialele celulozice pot fi materiale adecvate pentru a fi utilizate pentru mai multe etape de biosorbție.



(a)



(b)

Figura 3.11. Imagini SEM pentru celuloza *Cellets 200* înainte (a) și după biosorbția colorantului Albastru de Metil (b) (Suteu și colab., 2019)

3.2.3. Studiul biosorbției colorantului Albastru de Metil pe celuloza microcristalină Cellets 200 în sistem dinamic

3.2.3.2. Metode analitice pentru determinări cantitative

Concentrația reziduală (la echilibru) a colorantului în probele apoase colectate periodic a fost determinată spectrofotometric prin măsurarea absorbției la lungimea de undă maximă a colorantului (660 nm) folosind un spectrofotometru VIS JS-721N VIS, pe baza metodei curbei de etalonare (în condițiile respectării legii Lambert-Beer).

3.2.3. Studiul biosorbției colorantului Albastru de Metil pe celuloza microcristalină Cellets 200 în sistem dinamic

3.2.3.2. Metode analitice pentru determinări cantitative

Concentrația reziduală (la echilibru) a colorantului în probele apoase colectate periodic a fost determinată spectrofotometric prin măsurarea absorbției la lungimea de undă maximă a colorantului (660 nm) folosind un spectrofotometru VIS JS-721N VIS, pe baza metodei curbei de etalonare (în condițiile respectării legii Lambert-Beer)

3.2.3.3. Modelarea datelor experimentale ale biosorbției în regim dinamic

Comportamentul celulozei *Cellets 200* în procesul de biosorbție a colorantului MB în regim dinamic, a fost analizat luând în considerare forma curbei de străpungere pentru fiecare debit selectat. Pentru aceasta am trasat

curba de străpungere în coordonate concentrație de colorant în efluent (C_t) sau concentrație normalizată de colorant în efluent (C_t/C_0) funcție de timp (t) sau volumul de soluție tratat (V). **Figura 3.13.** Etape în cazul biosorbției pe coloana umplută cu celuloză microcristalină *Cellets 200* a colorantului Albastru de Metil sunt vizualizate în **Figura 3.12.**



Figura 3.12. Etape în cazul biosorbției pe coloana umplută cu celuloză microcristalină *Cellets*

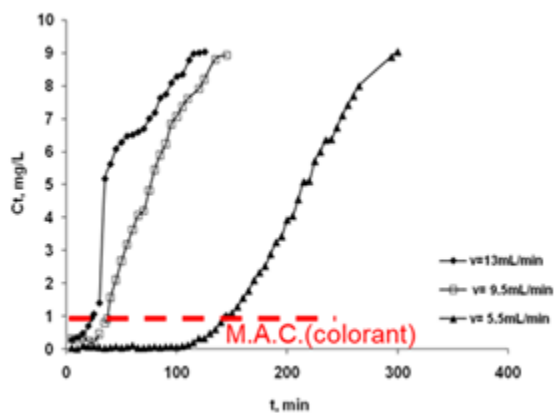


Figura 3.13. Curba de străpungere la biosorbția colorantului Albastru de Metil în coloana cu strat fix de biosorbent–celuloză microcristalină *Cellets 200*. Condiții de operare: $T = 20^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 9,04 \text{ mg/L}$ (Nica și colab., 2020a)

3.2.3.6. Caracterizarea biosorbentului *Cellets 200* înainte și după biosorbția colorantului MB în regim dinamic

Biosorbentul *Cellets 200* a fost caracterizat prin intermediul analizelor FTIR și Microscopie cu Lumină Polarizată (PLM) (Nica și colab., 2020a). Figura 3.17.a prezintă spectrele FTIR ale probelor de celuloză înainte și după biosorbția colorantului Albastru de Metil (MB). Spectrele celulozei și a celulozei încărcată

cu MB indică o compoziție chimică similară a probelor analizate. Proba a fost preparată prin presarea a aproximativ 1mg de compus între două lamele. Micrografiile PLM ale probelor de celuloză sunt prezentate în Figura 3.17.b. Granulele de celuloză au un aspect uniform, iar după biosorbție eșantionul relevă și un aspect omogen, ceea ce se poate explica printr-o bună încorporare a colorantului MB în matricea celulozei

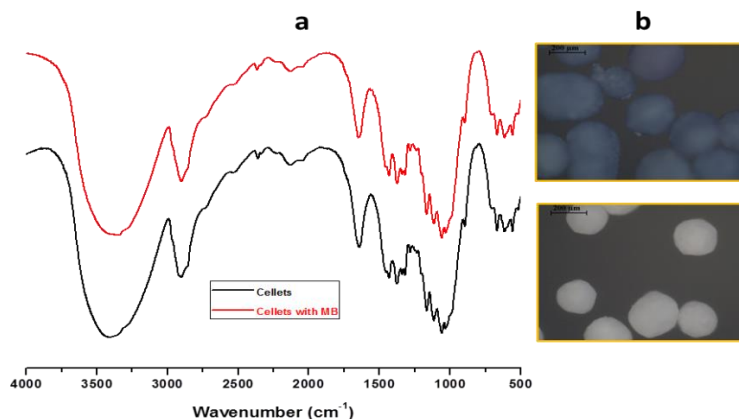


Figura 3.17. Spectrele FTIR (a) și micrografii PLM (b) ale celulozei *Cellets 200* înainte și după biosorbția colorantului Albastru de Metil (Nica și colab., 2020a).

Capitolul 4. Studiul echilibrului de reținere a coloranților textili pe fibre de vâscoză și celuloză oxidată

Capitolul 4 are ca obiective: evaluarea potențialului biosorbtiv al unor materiale fibroase bazate pe celuloză și celuloză oxidată în cazul reținerii unor coloranți organici prezenți în mediu apos, selectați ca model de poluanți organici persistenți din apele uzate textile și evaluarea influenței unor parametri operaționali (pH, colorant/tip colorant, tip material celulozic, concentrație inițială de colorant și doză biosorbent) în cazul îndepărtării unui colorant organic anionic (Roșu Brilliant HE-3B) și a unuia cationic (Albastru de Metil) din mediu apos în vederea identificării condițiilor operaționale optime de

reținere și de asemenea, studiul echilibrului de biosorbție în condiții statice ("batch system").

4.4. Caracterizarea fizico-chimică a adsorbantului utilizat

4.4.1. Analiza FT-IR

Figura 4.1. prezintă spectrele biosorbenților pe bază de celuloză netratată și tratată (oxidate). Modificarea majoră a spectrelor FT-IR după oxidare poate fi observată în intervalul $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, prin prezența unei noi benzi de adsorbție în jurul valorii de 1726 cm^{-1} care corespunde frecvenței de întindere C=O a grupărilor carboxil în formă acidă, bandă total absentă în adsorbantii de celuloză netratată (Suteu și colab., 2017).

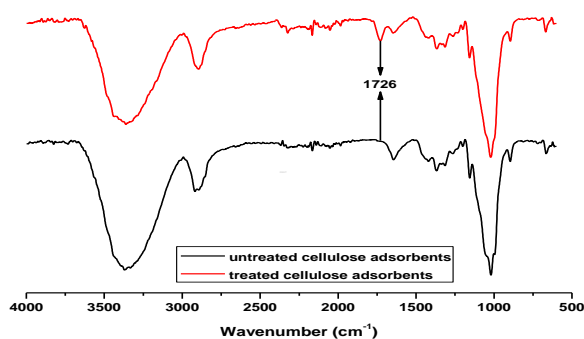


Figura 4.1. Spectrele FT-IR pentru adsorbantii pe bază de celuloză netratată (negru) și tratată (roșu)(Suteu și colab., 2017).

4.4.2. Analiza prin difracție cu raze X

Difractograma prezentată în Figura 4.2. arată că picurile obținute sunt identice cu ale probelor neoxidate, ceea ce sugerează faptul că nu este afectată cristalinitatea probei originale (de aproximativ 25%), reacția de oxidare producându-se doar la suprafața fibrelor ceea ce este benefic dacă fibrele sunt utilizate ca și materiale cu proprietăți adsorbante.

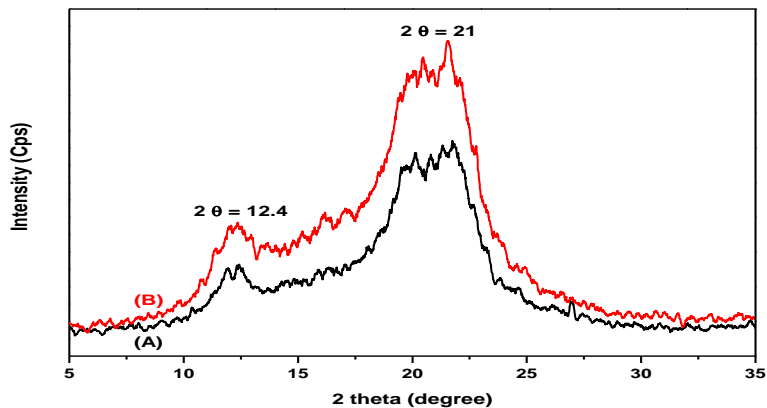


Figura 4.2. Difracția de raze X ale adsorbanților de celuloză înainte (A) și după (B) oxidare (Suteu și colab., 2017).

4.4.3. Modificări morfologice ale adsorbanților de celuloză în timpul oxidării mediate de TEMPO

Figura 4.3. ilustrează microfotografiile SEM ale adsorbanților de celuloză și a adsorbanților de celuloză oxidați cu mediere TEMPO.

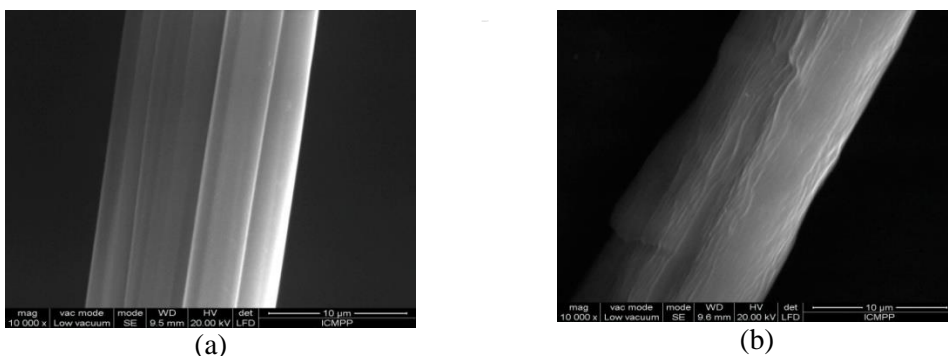


Figura 4.3. Microfotografiile SEM ale adsorbanților de celuloză înainte (a) și după (b) oxidare (Suteu și colab., 2017).

După oxidare, adsorbanții de celuloză prezintă regiuni ne semnificative de deteriorare, numai la suprafață fibrele celulozice par să devină mai aspre (Suteu și colab., 2017).

Capitolul 5. Studii privind proprietățile adsorbante ale hidrogelurilor pe bază de celuloză și alcool polivinilic

Obiectivele acestui capitol sunt: evaluarea potențialului biosorbativ al hidrogelurilor pe bază de alcool polivinilic și tri-carboxi celuloză (Ox25C) în sistem static, față de reținerea unui colorant organic, Albastru de Metil (MB) și a unor ioni metalici: Cu(II) și Co(II); studiul echilibrelor de biosorbție, cinetica și termodinamica proceselor studiate și caracterizarea fizico-chimică a biosorbentilor înainte și după reținerea speciilor chimice poluante

5.4. Studiu preliminar al biosorbției coloranților textili de hidrogeluri pe bază de alcool polivinilic

5.4.1. Biosorbția colorantului reactiv Orange 16

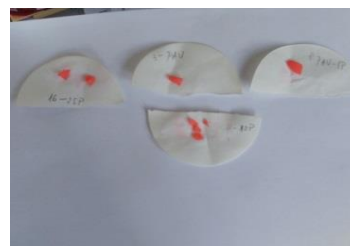
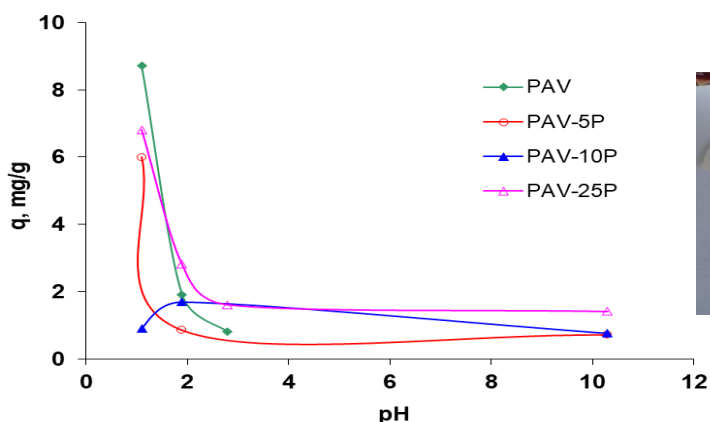


Figura 5.3. Influența pH-ului soluției de colorant Orange 16 asupra procesului de biosorbție pe hidrogel de tip PAV reticulat cu Pullulan: $C_0 = 42,6$ mg/L; $T = 25-30^\circ\text{C}$; timp de contact al fazelor 24 ore; doza adsorbant = 0,6 g/L (Nica și colab., 2018).

5.4.2. Biosorbția colorantului cationic Albastru de Metil

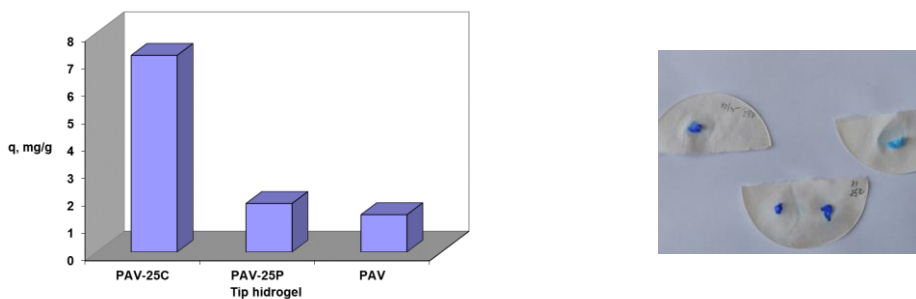


Figura 5.5. Influența tipului de biosorbent asupra biosorbției colorantului Albastru de Metil. Condiții: $C_0 = 5,424$ mg/L; $T = 20^\circ\text{C}$; timp de contact al fazelor 24 ore; doza biosorbent = $0,6$ g/L; $\text{pH} = 10$

5.5. Studiul echilibrului de biosorbție a colorantului Albastru de Metil pe hidrogel Ox25C

Hidrogelul selectat pentru studiile experimentale și notat convențional cu Ox25C, este hidrogelul pe bază de alcool polivinil reticulat cu 25% tricarboceluloză, hidrogel care a înregistrat cel mai bun comportament (capacitate de biosorbție q , mg/g) în cadrul studiilor preliminare.

5.5.1. Determinarea valorii pH_{PZC} în cazul hidrogelului Ox25C

Variația sarcinii de suprafață a hidrogelului Ox25C în funcție de pH-ului soluției, respectiv valoarea pH_{PZC} (pH de încărcare zero) s-a determinat prin metoda propusă de Nouri și Haghseresht (Nouri și Haghseresht, 2004), rezultatele fiind prezentate în Figura 5.7.

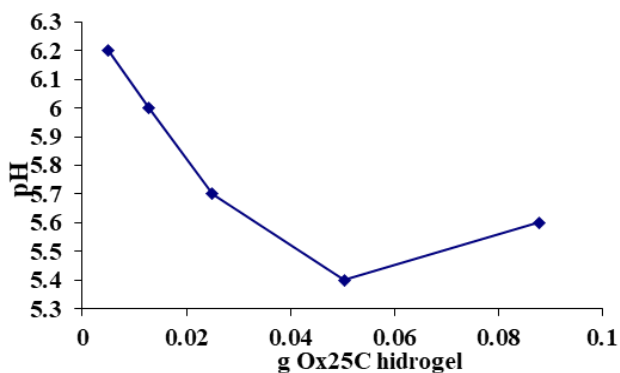


Figura 5.7. Determinarea valorii pH_{PZC} pentru hidrogelul de tip Ox25C

5.5.2. Factori care influențează procesul de biosorbție a colorantului Albastru de Metil pe hidrogel Ox25C

5.5.2.1. Influența pH-ului soluției și a cantității de biosorbent

Figura 5.8.a ilustrează că la o doză de biosorbent de 0,015 g, sau 0,6 g/L, este atins cel mai mare grad de retenție a colorantului. Conform Figurii 5.8.b, colorantul MB este reținut mai eficient din medii alcaline, în jurul de $pH=11$, ceea ce se poate observa atât din valorile cantității (q , mg/g) cât și din procentul ($R\%$) de colorant MB adsorbit.

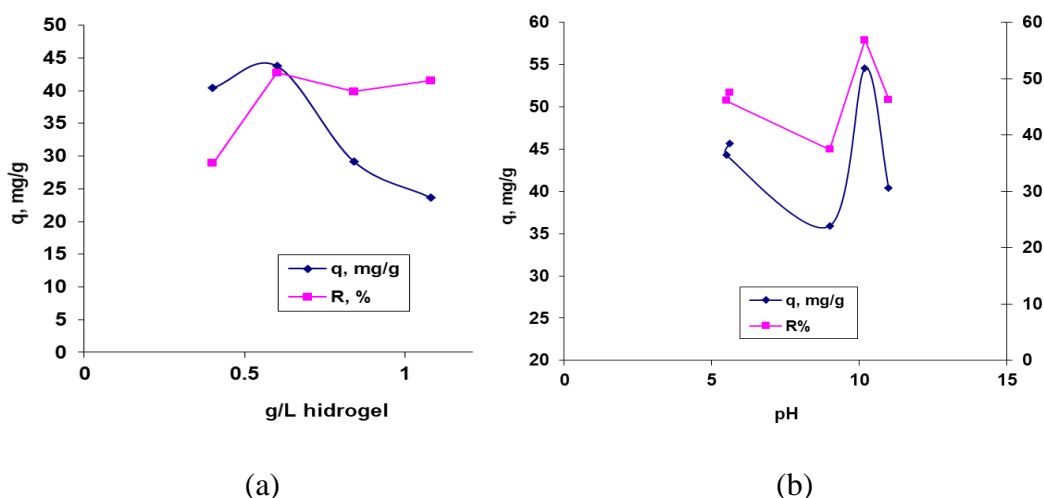


Figura 5.8. Influența dozei de biosorbent (a) și a pH-ului soluției de colorant Albastru de Metil (b) asupra biosorbției colorantului pe hidrogel Ox25C. Condiții de lucru: (a) $C_0 = 38,4$ mg/L; $pH=10$; $T=20^\circ C$; (b) $C_0 = 38,4$ mg/L; doză biosorbent = 0,6 g/L; $T=20^\circ C$

5.5.4. Studiul termodinamicii procesului de biosorbție

Folosind reprezentarea grafică $\ln K_L = f(1/T)$ cu $R^2=0,993$ (Figura 5.12.), au fost determinate valorile ΔH^0 și ΔS^0 (Nica și colab., 2021; Doke și Khan, 2013).

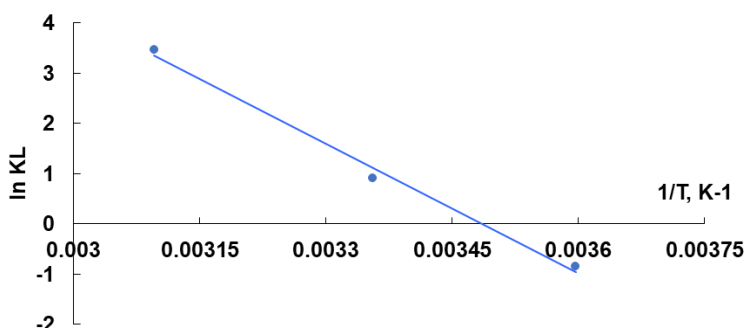


Figura 5.12. Determinarea mărimilor termodinamice ΔH^0 și ΔS^0 caracteristice biosorbției colorantului MB pe hidrogelul Ox25C. Condiții: pH =11, timp de contact=24 h, cantitate de biosorbent = 0,4 g/L (Tataru - Farmus și colab., 2023)

5.5.5. Analiza fizico-chimică a biosorbentului Ox25C înainte și după biosorbția colorantului Albastru de Metil

5.5.5.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Biosorbentul a fost examinat utilizând microscopia electronică cu scanare atât înainte, cât și după biosorbția colorantului MB. Imaginile obținute la rezoluții de 20, 50, 200 și 500 sunt prezentate în Figura 5.13.

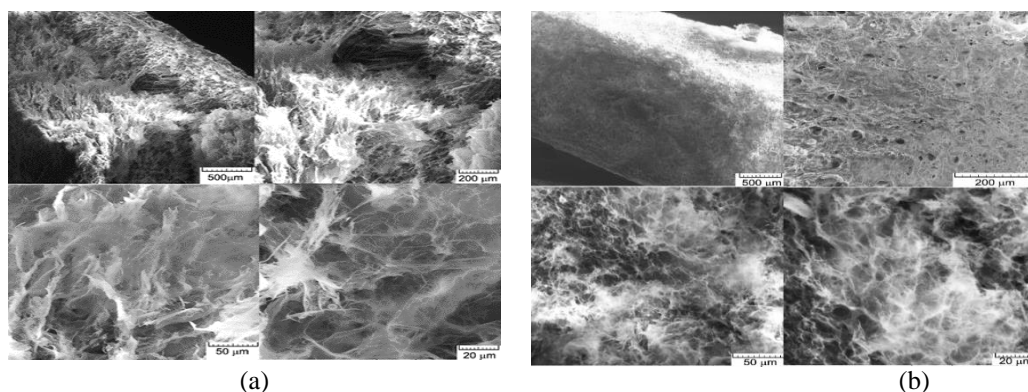


Figura 5.13. Microscopia electronică cu scanare *sau de baleiaj* (SEM) a biosorbentului înainte de biosorbția (a) și după (b) biosorbția colorantului cationic de Albastru de Metil pe hidrogelul Ox25C ca și biosorbent (Tataru - Farmus și colab., 2023).

5.5.5.2. *Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie.*

Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDS, EDX, EDSX sau XEDS) a fost utilizată pentru a evalua compoziția chimică a materialului biosorbant atât înainte, cât și după biosorbția MB. Determinările au fost efectuate în trei zone de pe suprafața materialului (1mm^2) și s-a folosit o medie. Analiza procentelor de greutate și a procentelor atomice ale biosorbentului înainte și după biosorbția colorantului MB ilustrează o modificare și în structura chimică, deoarece se poate observa prezența unui procent mic de S (procent de greutate 0,03% în biosorbent).

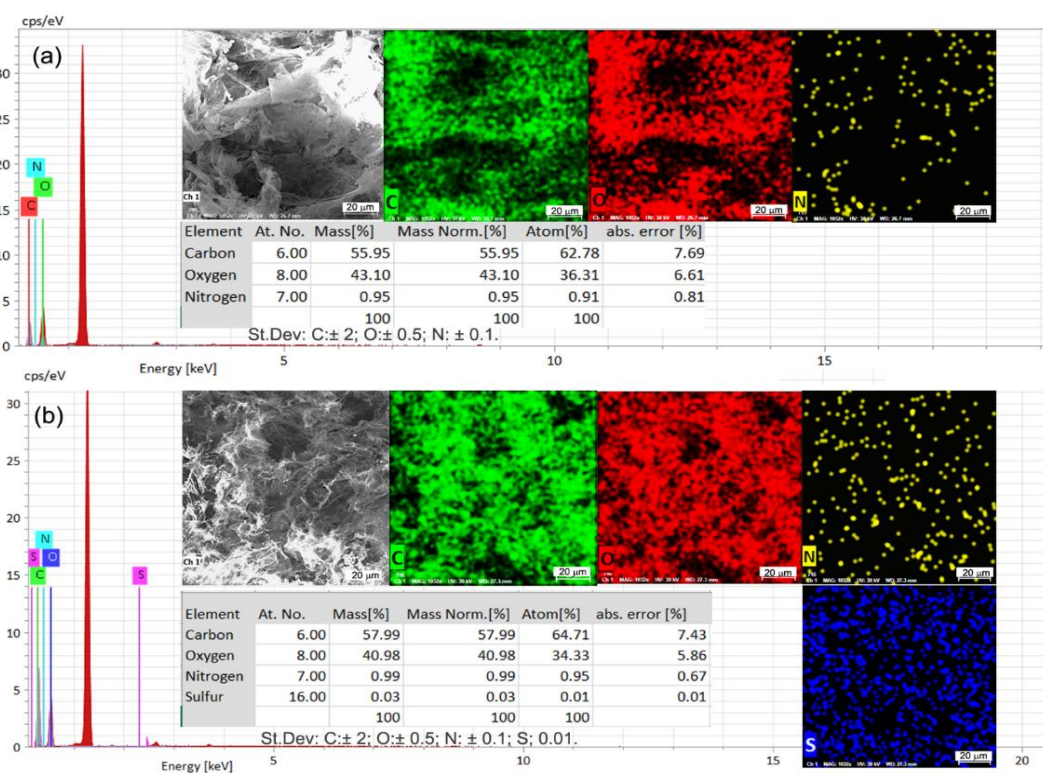


Figura 5.14. Spectrele de raze X cu dispersie energetică (EDX) ale biosorbentului Ox25C înainte (a) și după (b) biosorbția colorantului Albastru de Metilen (MB) (Tataru - Farmus și colab., 2023).

5.6. Evaluarea proprietăților biosorbitive ale hidrogelului Ox25C față de ionii metalici din soluții apoase

Studiul a urmărit evidențierea proprietăților biosorbitive ale hidrogelurilor pe bază de alcool polivinilic reticulat cu 25% tricarboxi-celuloză (Ox25C) față de o serie de specii chimice anorganice.

5.6.1. Parametrii care influențează procesul de biosorbție

Procesul de biosorbție al ionilor metalici (Cu^{2+} și Co^{2+}) poate fi influențat de o serie de parametri fizici ce pot interveni în stabilirea unei anumite forme ionice a grupelor funcționale din structura biosorbentului sau asupra formei ionice a metalului, asupra capacității de reținere și a vitezei procesului de biosorbție.

5.6.1.1. Influența pH-ului soluțiilor ionului metalic

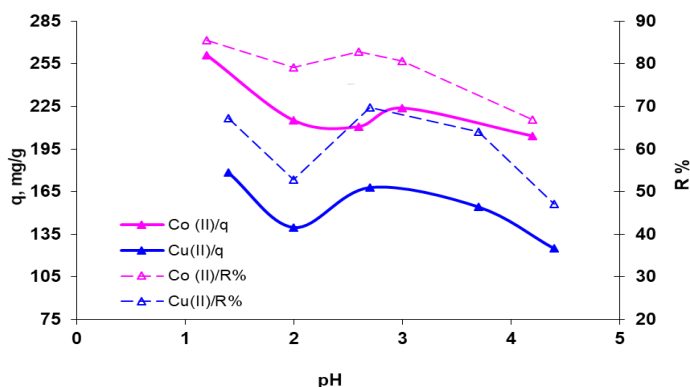


Figura 5.15. Influența pH-ului soluției ionului metalic: Co^{2+} ($C_0=122,07\text{mg/L}$); Cu^{2+} ($C_0=127,15\text{ mg/L}$); $T = 20^\circ\text{C}$; $0,4\text{ g/L}$ hidrogel; timp de biosorbție = 24 h.

5.6.1.2. Influența cantității de hidrogel

Pentru a stabili concentrația optimă de biosorbent, cantități variate din materialul studiat au fost contactate cu 25 mL soluție de Cu(II)/Co(II) având concentrații stabilite. Studiul experimental a fost realizat în următoarele condiții operaționale: valoarea pH-ului a fost cea stabilită în studiile experimentale anterioare pentru fiecare cation, temperatura de aproximativ 20°C și un timp de

contact al fazelor de până la 24 de ore. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 5.16.

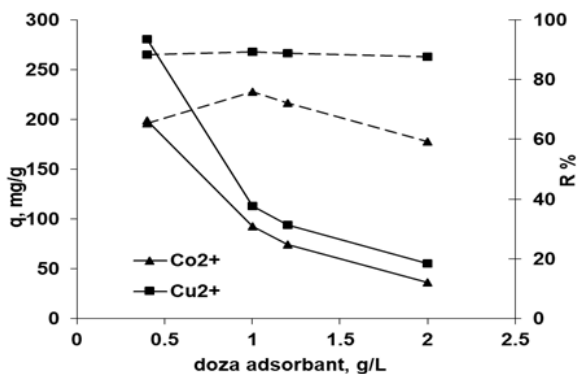


Figura 5.16. Influența cantității de hidrogel: Co^{2+} : $C_0 = 101,725 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 1,5$; Cu^{2+} : $C_0 = 122,96 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 1,6$; timp de biosorbție = 24 h, $T = 20^\circ\text{C}$; Notații: - $q(\text{mg/g})$; $R(\%)$ (Nica și colab., 2018).

5.6.1.3. Influența temperaturii soluției și a concentrației inițiale a ionului metalic

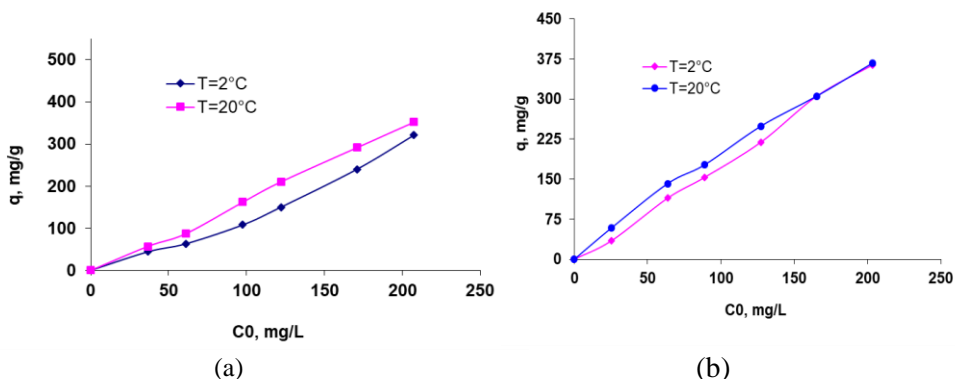


Figura 5.17. Influența temperaturii și a concentrației inițiale de ion metalic: (a) Co^{2+} : $\text{pH} = 1,5$; timp de biosorbție = 24 h; 0,4 g/L hidrogel; (b) Cu^{2+} : $\text{pH} = 1,6$; timp de biosorbție = 24 h; 0,4 g/L hidrogel

Din Figura 5.17. se observă că o creștere a temperaturii la care se desfășoară procesul de biosorbție a ionilor metalici studiați conducând la creșterea capacității de biosorbție a hidrogelului Ox25C, ceea ce poate fi explicat prin intensificarea agitației ionilor și a procesului de difuzie.

5.6.1.4. Influența timpului de contact al fazelor

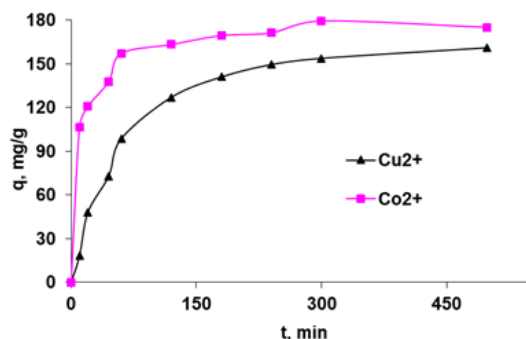


Figura 5.18. Influența timpului de contact al fazelor asupra procesului de biosorbție; Co^{2+} : $C_0 = 101,725$ mg/L; pH= 1,5; Cu^{2+} : $C_0 = 122,96$ mg/L; pH=1,6; $T = 20^\circ\text{C}$; 0,4 g/L biosorbent (Nica și colab., 2019).

Analiza graficelor din Figura 5.18. arată o creștere lentă a capacității de biosorbție a ionilor metalici cu timpul de contact al fazelor până la atingerea timpului de echilibru de aproximativ 300 minute, după care valoarea capacității de adsorbție rămâne constantă semn că s-a atins capacitatea de saturație a biosorbentului.

5.6.2. Studiul echilibrului de biosorbție a Co^{2+} pe hidrogelul Ox25C

Biosorbția ionilor de Co^{2+} pe biosorbentul tip hidrogel Ox25C s-a făcut în sistem static prin contactarea unor volume de 25 mL soluție de Co^{2+} , cu concentrații inițiale variabile (36,62-207,52 mg/L) și valori ale pH-ului de 1,5 realizat cu ajutorul soluției de H_2SO_4 1N, cu cantități de 0,01 g biosorbent pentru un timp de 24 de ore (când am considerat că s-a atins echilibrul) la trei temperaturi distincte: 5°C , 20°C și 35°C .

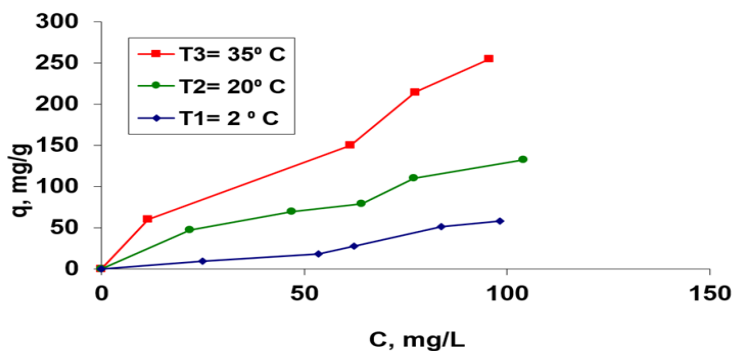


Figura 5.19. Izoterme ale procesului de biosorbție Co (II) pe hidrogelul Ox25C ca biosorbant. Condiții de funcționare: $C_0 = 36,62$ mg/L până la 207,52 mg/L; pH=1,5; timp de contact = 24 h, concentrația biosorbantului = 2 g/L.

Folosind cele trei modele: Freundlich, Langmuir (cu doua tipuri de variante liniarizate) și Dubinin Radushkevich (Foo și Hameed 2010), s-au prelucrat datele experimentale obținute în procesul de biosorbție.

5.6.5. Caracterizarea biosorbentului înainte și după biosorbția ionilor Co^{2+}

5.6.5.1. Spectroscopie FT-IR

Spectrul FT-IR a fost realizat pentru proba de hidrogel după reținerea ionilor de Co^{2+} și a fost comparat cu spectrul FT-IR pentru proba de hidrogel înainte de biosorbție (Figura 5.24.).

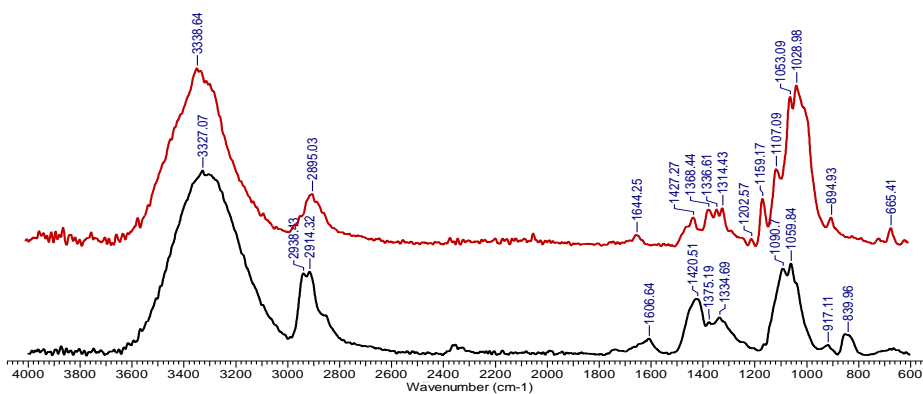


Figura 5.24. Spectrele FT-IR pentru hidrogelul Ox25C înainte (linia neagră) și după biosorbția ionilor de Co^{2+} (linia roșie) (Nica și colab., 2021).

5.6.5.2. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Morfologiile și compozițiile tipice ale suprafeței au fost analizate prin microscopie electronică cu scanare pentru a caracteriza o serie de proprietăți ale biomaterialului studiat. Mai mult, sunt prezentate micrografiile și distribuții elementare pentru fiecare probă de biosorbant. Biosorbentul a fost examinat utilizând microscopia electronică cu scanare atât înainte, cât și după biosorbția ionilor de $Co(II)$. Imaginile obținute la rezoluții de 10, 20, 50, 200 și 500 sunt prezentate în Figura 5.25.

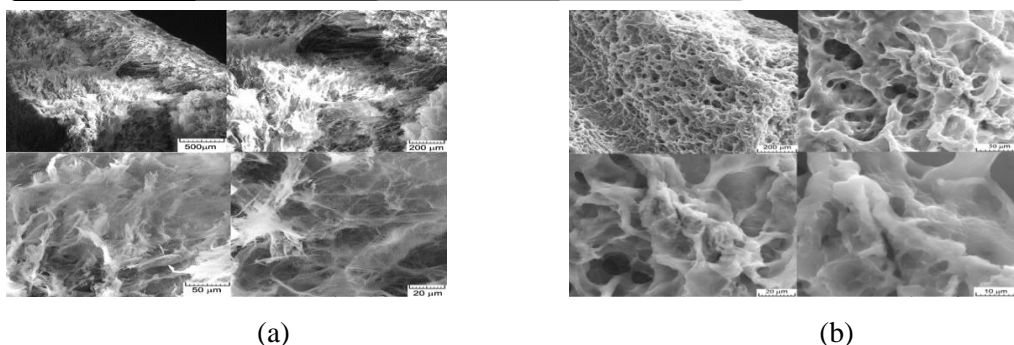
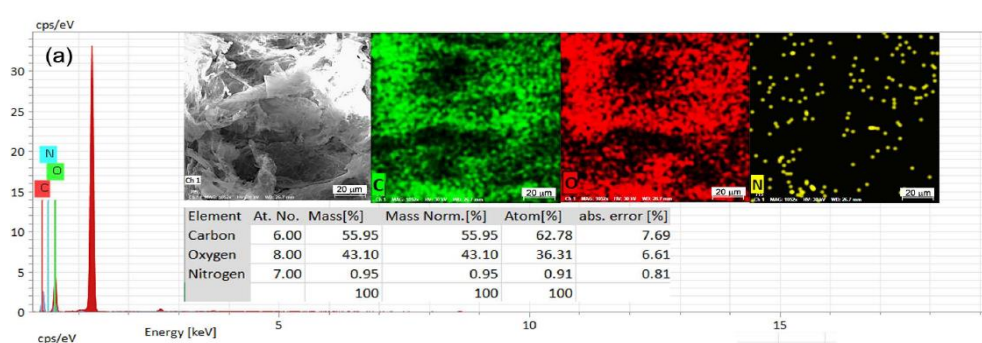


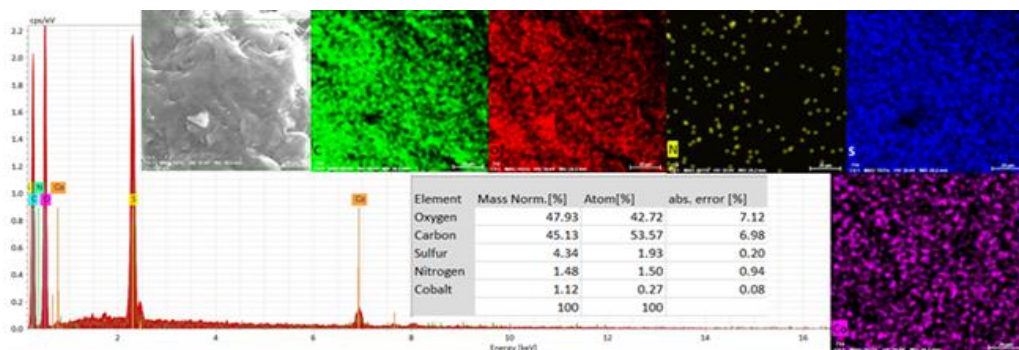
Figura 5.25. Microscopia cu scanare electronic sau baleiaj (SEM) a biosorbentului înainte (a) și după (a) biosorbția ionilor de Co(II) pe hydrogel Ox25C ca și biosorbent

5.6.5.3. Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie

Spectroscopia cu raze X cu dispersie de energie(EDX) a fost utilizată pentru a evalua compoziția chimică a materialului biosorbant atât înainte, cât și după biosorbția ionilor de Co(II). Determinările au fost efectuate în trei zone de pe suprafața materialului (1mm²) și s-a folosit o medie.



(a)



(b)

Figura 5.26. Spectrele de raze X cu dispersie energetică (EDX) ale biosorbentului Ox25C înainte (a) și după (b) biosorbția ionilor de Co(II)

CONCLUZII GENERALE

Studiile realizate în cadrul tezei de doctorat au demonstrat că biomaterialele selectate (celuloză microcristalină de tip *Cellets 200*, fibre de vâscoză și fibre pe bază de celuloză oxidată (S114), hidrogeluri pe bază de celuloză și alcool polivinilic) se dovedesc a fi biosorbenti promițători pentru separarea din medii apoase a unor tipuri de poluanți chimici persistenti, cum ar fi ioni ai metalelor grele (Co, Cu) sau compuși organici (coloranți textili: Roșu Brilliant HE-3B (BRed), Orange 16 (O16), Albastru de Metil (MB), Rhodamina B (RhB)).

1. Rezultatele studiului biosorbției colorantului cationic Albastru de Metil pe **celuloza microcristalină *Cellets 200*** realizat în sistem static, subliniază că acest biomaterial prezintă proprietăți bioadsorbante, studiile putând fi extinse și la alte tipuri de coloranți cu masa moleculară mai mică prezenți în soluții diluate sau chiar la amestecuri de astfel de coloranți. De asemenea:

- Granulele de celuloză *Cellets 200* au manifestat proprietăți morfologice și mecanice bune, ceea ce demonstrează posibilitatea extinderii utilizării lor ca bioadsorbant eficient în aplicații industriale. Acestea prezintă avantajul de a fi produse comerciale și regenerabile pentru reabilitarea ecosistemului.
- Datele experimentale ale echilibrului de biosorbție, prelucrate cu ajutorul modelelor Freundlich, Langmuir și Dubinin-Radushkevich, sunt cel mai bine descrise de modelul izotermei Langmuir, conducând la o valoare pentru capacitatea de biosorbție de 81,9 mg/g la 25°C comparabilă cu a altor tipuri de adsorbanti celulozici. Acest biosorbent poate fi eficient chiar și atunci când poluantul este foarte diluat sau dispersat în volume mari în instalații de tratare a apelor uzate sau efluente, deoarece acesta poate contribui atât la îndepărtarea cât și la concentrarea poluantului în același timp.

-
- Valorile energiei medii de adsorbție (E) obținute conform modelului Dubinin-Raduskevici sunt între 3 și 4 kJ/mol, valori caracteristice pentru un mecanism de adsorbție fizică a colorantului cationic pe materialul celulozic.
 - Valorile parametrilor termodinamici confirmă, de asemenea, fezabilitatea și comportamentul endotermic al procesului de biosorbție. Valoarea entalpiei de adsorbție sugerează că este puțin probabil să apară un mecanism de chemisorbție.
 - Prelucrarea experimentală a datelor folosind diferite modele cinetice (pseudo de ordin unu, pseudo de ordin doi, difuzia intraparticulă și difuzia în film) indică faptul că procesul biosorbției colorantului Albastru de Metil pe celuloză microcristalină *Cellets 200* urmează o cinetică de ordin pseudo doi. De asemenea, prelucrarea datelor conform modelelor de difuzie a condus la ideea că difuzia intraparticulă (difuzia în pori) și transferul extern de masă (difuzia în film) influențează viteza de biosorbție.
 - Biosorbentul pe bază de celuloză microcristalină *Cellets 200* poate fi regenerat folosind acid acetic sau acid sulfuric 4M la 20°C, timp de 24 de ore, ceea ce reprezintă un avantaj major pentru costurile unui proces de adsorbție în sistem real.
 - Rezultatele obținute oferă informații valoroase, suplimentare, despre posibilitatea de a utiliza celuloza microcristalină *Cellets 200* ca biosorbent pentru a reține coloranții textili cu greutate moleculară mică din soluții apoase și, de asemenea, deschide drumul cercetărilor pentru extinderea studiilor referitoare la investigarea proceselor dinamice și a efluenților industriali reali, pentru biosorbția micropoluanților organici persistenti, cum ar fi reziduurile de medicamente cu o greutate moleculară de până la 400-500 g/mol sau pentru reținerea ionilor de metale grele prezente în diverse medii apoase.

Sistemul dinamic de adsorbție format din soluția apoasă a colorantului cationic Albastru de Metil-celuloză microcristalină *Cellets 200*, a fost studiat folosind o coloană cu strat fix, iar principalii parametri de lucru care

influențează procesul în regim dinamic au fost identificați ca fiind: debitul de fază lichidă și cantitatea de biosorbent care conferă înălțimea stratului. Având în vedere concentrația maximă admisibilă (1 mg/L) pentru coloranți în resursele de apă s-a lucrat cu o soluție de concentrație inițială de 9,04 mg/L la un pH inițial 4,7, volumul optim de soluție de colorant trecut peste masa adsorbantă a fost stabilit ca fiind mai mare de 0,01368 m³/zi.

Cinetica biosorbției în regim dinamic a fost studiată folosind modelele Thomas și Yoon-Nelson. Funcție de valorile parametrilor caracteristici determinați, dar mai ales în funcție de coeficientul de corelație R², cea mai bună descriere este realizată de modelul Yoon-Nelson. Panta curbelor de străpungere obținute este mai înclinată pe măsură ce debitul de curgere a efluentului crește. Capacitatea de biosorbție a celulozei *Cellets 200* plasată în regim dinamic coloană cu strat fix obținută pentru îndepărtarea colorantului MB (1,375-3,3034 mg/g) a fost mult mai mică decât cea rezultată în sistem static (81,968 mg/g).

De asemenea, biosorbentul poate fi regenerat tot în coloană și redat unui nou ciclu de adsorbție–desorbție, ceea ce influențează pozitiv costul unui astfel de proces aplicat în sisteme reale.

2. Fibrele de celuloză oxidată (S114) și fibrele de vâscoză au fost caracterizate prin spectre FT-IR/ATR, SEM, analiză prin difracție cu raze X, măsurarea gradelor medii de polimerizare a vâscozității (DP_v) și titrare potențiometrică pentru a determina cantitatea de grupări încărcate.

Celuloza S114 și fibrele de vâscoza au fost eficiente utilizate ca (bio)adsorbanti pentru îndepărtarea coloranților luați ca model de studiu: Roșu Brilliant HE-3B (Bred) și Albastru de Metil (MB) prezenți în medii apoase. Toate rezultatele experimentale arată că reținerea depinde de o serie de parametri fizico-chimici (pH-ul soluției, timpul de contact, doza de adsorbant, concentrațiile de colorant, tipul de colorant și de adsorbant). Cel mai eficient s-a dovedit a fi sistemul S114–Albastru de Metil, fapt explicat prin structurile atât ale adsorbantului cât și ale coloranților.

Izotermele de adsorbție au fost evaluate pe baza a trei modele de adsorbție, iar datele experimentale au fost mai bine verificate de modelul Langmuir pentru colorantul MB și de modelul Freundlich pentru colorantul BRed. Valorile energiei de adsorbție obținute prin utilizarea modelului izotermei D-R în intervalul de 3,706–7,45 kJ/mol pentru colorantul BRed și de 3,83–4,352 kJ/mol în cazul colorantului MB, sugerează că adsorbția este probabil un proces fizic care se bazează pe interacțiuni electrostatice între suprafața încărcată a adsorbantului și formele ionice corespunzătoare ale coloranților .

3. Hidrogelurile pe bază de alcool polivinilic (PAV) prezintă un comportament interesant în procesele de biosorbție datorită naturii și cantității de polizaharide încorporate în structura PAV, structurii microcelulare a hidrogelului. De asemenea prezintă importanță tipul de specii chimice poluante care trebuie reținute și o serie de parametri care influențează procesul. Hidrogelurile utilizate (fie ele din PAV, PAV reticulat cu tricarboxi-celuloză sau cu pullulan în diferite concentrații) au fost pregătite cu dimensiuni variabile a porilor cuprinse între 25-65 μm (45-65 μm pentru hidrogelurile PAV-25C).

Studiul preliminar al biosorbției celor doi coloranți (Albastru de Metil (MB) și Orange 16 (O16)) a condus la concluzia că: pentru colorantul cationic Albastru de Metil reținerea este optimă în domeniul bazic (pH=10), iar în cazul colorantului reactiv Orange 16, experimentele s-au desfășurat la un pH puternic acid (pH=1-2) care favorizează ionizarea grupărilor sulfonice ($-\text{SO}_3^{2-}$) dar și trecerea acestora din forma de sare de sodiu în formă acidă. De asemenea, dimensiunea coloranților, structura acestora (respectiv grupările lor funcționale) dar și structura hidrogelurilor sunt elemente strâns legate unele de altele, condiționându-se reciproc în desfășurarea procesului de biosorbție.

Studiul preliminar al biosorbției a doi ioni metalici Cu^{2+} și Co^{2+} pe hidrogelul pe baza de alcool polivinilic reticulat cu polizaharide a condus la concluzia că acestea prezintă o capacitate satisfăcătoare de biosorbție pentru ionii metalici studiați (Cu^{2+} și Co^{2+}) în comparație cu alte tipuri de adsorbanti

sintetici, ceea ce sugerează oportunitatea extinderii studiului spre echilibrul de biosorbție și aplicarea acestuia la alte tipuri de ioni metalici. De asemenea, hidrogelul compozit pe bază de PAV și 25% tricarboxi-celuloză (Ox25C) ar putea fi un biosorbent eficient pentru speciile de ioni metalici din diferite sisteme apoase, cum ar fi apele uzate sau soluții apoase de interes biologic, dacă se ține cont de faptul că cei doi ioni metalici aparțin categoriei de microelemente necesare dezvoltării armonioase a corpului uman.

Din studiul procesului de biosorbție a colorantului Albastru de Metil pe hidrogelul Ox25C rezultă următoarele concluzii:

- Valorile parametrilor cantitativi ai procesului, asociați modelelor Freundlich și Langmuir scad odată cu creșterea temperaturii, sugerând că procesul de biosorbție poate fi un proces exotermic, care nu este favorizat de temperaturile ridicate.
- Valorile coeficienților de corelație (R^2) mai mari decât 0,99 indică faptul că modelul Langmuir este cel mai potrivit pentru a descrie procesul de biosorbție.
- Valoarea energiei de biosorbție estimată din ecuația modelului DR având valori în intervalul 6,482-10,911 kJ/mol, sugerează posibilitatea unei biosorbții fizice a colorantului cationic pe hidrogelul Ox25C.
- Valorile negative obținute pentru energia liberă Gibbs, ΔG^0 , sugerează că, în general, biosorbția colorantului cationic Albastru de Metil pe biosorbentul testat, este un proces spontan.

Evaluarea proprietăților biosorbitive ale hidrogelului Ox25C față de ionii metalici de Co^{2+} prezenți în soluții apoase a condus la următoarele concluzii:

- Valorile parametrilor cantitativi caracteristici procesului de biosorbție, evaluați conform celor trei modele utilizate: Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich scade vizibil odată cu creșterea temperaturii, sugerând că procesul de biosorbție ar putea fi exoterm.
- Valorile coeficienților de corelație (R^2) mai mari decât 0,99 indică faptul că modelul Langmuir este mai potrivit pentru a descrie acest proces de biosorbție.

Valorile q_0 , care reflectă accesibilitatea pozițiilor de biosorbție, prezintă o variație relativ redusă cu temperatura, așa cum este de așteptat în cazul unei suprafețe monostrat.

➤ Valoarea energiei de biosorbție estimată din ecuația modelului DR (Tabelul 5.4.), în intervalul 5,22-8,704 kJ/mol, sugerează posibilitatea unei biosorbții fizice a ionului metalic de Co^{2+} pe hidrogelul Ox25C.

➤ Valorile negative ale ΔG^0 la toate temperaturile indică faptul că biosorbția ionilor de Co^{2+} pe hidrogelul Ox25C este un proces spontan și fezabil. Valoarea negativă obținută pentru ΔH^0 (-44,011 kJ/mol) arată că biosorbția poate fi de natură chimică. O scădere a ΔG^0 cu creșterea temperaturii sugerează că biosorbția este mai eficientă la temperatură crescută. Valoarea negativă a ΔS^0 (-7097.1 J/mol K) relevă o scădere a dezordinii la interfața solid-soluție în timpul biosorbției. Valorile negative ale lui ΔH^0 cât și ale lui ΔG^0 confirmă că procesul de biosorbție este exotermic.

➤ Din punct de vedere cinetic, se poate spune că viteza procesului de biosorbție poate fi guvernată fie de transportul de masă în fază lichidă, fie de transportul de masă intraparticule.

Sintetizând toate rezultate obținute pe parcursul realizării acestei teze de doctorat, se poate spune ca biomaterialele testate drept biosorbenți au manifestat o comportare adecvata, cu realizarea de capacități de reținere considerabile atât pentru ioni metalici cât și pentru colorantii textili prezenți în mediu apos, ceea ce îi recomandă drept materiale utile și eficiente pentru a continua studiile pe sisteme reale în vederea implementării în practică. Capacitatea mare de regenerare a celulozei microcristaline *Celllets 200* o recomandă ca un biosorbent eficient și economic pentru studii pe sisteme reale. De asemenea, hidrogelurile pe bază de polivinil alcool reticulat cu 25% tricarboxiceluloză au dovedit bune capacități de adsorbție pentru cele două categorii de poluanți considerați.

BIBLIOGRAFIE (selectivă)

- Adigwl O. P., Egharevba H. O., Emije M. O., Starch: A veritable natural polymer for economic revolution In Starch, Emeje (Ed.), *InTechOpen*, **2022**, Rijeka, Croatia
- Ahmed M. J., Hameed B. H., Hummadi E. H., Review on recent progress in chitosan/chitin-carbonaceous material composites for the adsorption of water pollutants. *Carbohydrate Polymers*, **2020**, 247, 116690. doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116690
- Ajmal S., Hashmi F. A., Imran I., Recent progress in development and application of biomaterials. *Materiales Today: Proceedings*, **2022**, 62, 385-391.
- Amusha N., Ravikumar P. M., Ravi B., A review on Pullulan. *International Research J.of Modernization in Engineering Technology and Science*, **2022**, 4(3), 1008.
- Apriyanto A., Compart J., Fettke J., A review of starch, a unique biopolymer – Structure, metabolism and in planta modifications. *Plant Science*, **2022**, 318, 111223. doi.org/10.1016/j.plantsci.2022.111223
- Batmaz R., Mohammed N., Zaman M., Minhas G., Berry R. M., Tam K. C., Cellulose nanocrystals as promising adsorbents for the removal of cationic dyes. *Cellulose*, **2014**, 21, 1655-1665. doi.org/10.1007/s10570-014-0168-8
- Bezera R. D. S., Leal R. C., da Silva M. S., Morais A. I. S., Marques T. H. C., Osajima J. A., Meneguín A. B., Barud H. S., da Silva Filho E. C. Direct modification of microcrystalline cellulose with ethylenediamine for use as adsorbent for removal amitriptyline drug from environment. *Molecules*, **2017**, 22, 2039. doi.org/10.3390/molecules 22112039
- Ciopec M., Biliuta G., Negrea A., Duteanu N., Coseri S., Negrea P., Ghangrekar M., Testing of chemically activated cellulose fibers as adsorbents for treatment of arsenic contaminated water. *Materials*, **2021**, 14(13), 3731. doi.org/10.3390/ma14133731
- Chen W., Li Q., Wang Y., Yi X., Zeng J., Yu H., Liu Y., Li J., Comparative Study of Aerogels Obtained from Differently Prepared Nanocellulose Fibers. *ChemSusChem.*, **2014**, 7(1), 154-161. doi.org/10.1002/cssc.201300950
- Chiellini F., Morelli A., Ulvan: A Versatile Platform of Biomaterials from Renewable Resources – *Physics and Chemistry*, *Pignatello Rosario (Ed.)*, **2011**, Chapt.4, doi:10.5772/24901.
- Coltelli M. B., Danti S., Declerk K., Lazzeri A., Morganti P., Pullulan for advanced sustainable body-and skin contact applications. *Journal of Functional Biomaterials*, **2020**, 11(1), 20. doi.org/10.3390/jfb11010020
- Detsch R., Wile J., Hum J., Roether J. A., Boccaccini A. R., Biomaterials, *In Cell Culture Technology*, Kaspar C., Charwat V., Lavrentieva A. (Eds.), *Springer*, **2018**, 6, 91-105. doi:10.1007/978-3-319-74854-2-6
- Doke, K. M.; Khan, E. M. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. *Rev. Environmental Science and Bio/Technology*, **2013**, 12(1), 25–44, doi.org/10.1007/s 11157-012-9273-z
- Elnashar M. M. M., Immobilized molecules using biomaterials and nanobiotechnology. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnolog*, **2010**, 1, 61-67. doi:10.4236/jbmb.2010.11008
- Eucalada K., Aldas M. B., Proano E., Valle V., An overview of starch based biopolymers and their biodegradability. *Ciencia e ingeniería*, **2018**, 39(3), 245-263.
- Fiol N., Vásquez M. G., Pereira M., Tarrés Q., Mutjé P., Delgado-Aguilar M., TEMPO-oxidized cellulose nanofibers as potential Cu(II) adsorbent for wastewater treatment. *Cellulose*, **2019**, 26, 903-916. doi.org/10.1007/s10570-018-2106-7.
- Francis A. O. , Zaini M. A. A., Muhammad I. M., Abdulsalam S., El-Nafaty U. A., Adsorption dynamics of dye onto crab shell chitosan/neem leaf Composite. *Water Practice & Technology*, **2020**, 15(3), 673-682. doi.org/10.2166/wpt.2020.054

- Goel N. K., Kumar V., Misra N., Varshney L., Cellulose based cationic adsorbent fabricated via radiation grafting process for treatment of dyes wastewater. *Carbohydrate Polymers*, **2015**, *132*, 444-451. doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.054
- Gorduza V. M., Tofan L., Suteu D., Gorduza E. V., *Biomateriale – Biotehnologii - Biocontrol*, Editura CERMI IASI, **2002**.
- Gupta G. K., De S., Franco A., Balu A.M., Luque R., Sustainable Biomaterials: Current trends, challenges and applications. *Molecules*, **2016**, *21(1)*, 48. doi.org/10.3390/ molecules 21010048
- Hajeeth T., Vijayalakshmi K., Gomathi T., Sudha P. N., Removal of Cu(II) and Ni(II) using cellulose extracted from sisal fiber and cellulose-g-acrylic acid copolymer. *Int.J.of Biological Macromolecules*, **2013**, *62*, 59-65. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2013.08.029
- Hokkanen S., Bhatnagar A., Sillanpaa M., A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, **2016**, *91*,156-173. doi: 10.1016/j.watres.2016.01.008
- Hudecki A., Kiryczynski G., los M.J., Chap.7: Biomaterials, Definition, Overview, *In Stem Cells and Biomaterilas for regenerative medicine*, Los M.J., Hudecki A., Wieches E. (Eds.), Academic Press, Elsevier Inc.All, **2019**, pp. 85-98. doi./10.1016/B978-0-12-812258-7.00007
- Hussain A., Li J., Wang J., Xue F., Chen Y., Bin Aftab T., Li D., Hybrid Monolith of Graphene/TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofiber as Mechanically Robust, Highly Functional, and Recyclable Adsorbent of Methylene Blue Dye. *Journal of Nanomatererials*, **2018**, *1-12*. doi:10.1155/2018/5963982
- Iber B.T., Kasan N.A., Torsabo D., Omuwa J. W., A review of various sources of chitin and chitosan in nature. *Journal of Renewable Materials*, **2022**, *10(4)*, 1097 -1123. doi.org/10.32604/jrm.2022.018142
- Kaplan D. L., Introduction to Biopolymers from Renewable Resources, *In Biopolymers from Renewable Resources*, Springer Publishing, Berlin, **1998**, *1*, 1-29. doi.org/10. 1007/ 978-3-662-03680-8-1
- Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindstrom T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A., Nanocelluloses: a new family of nature based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, *50*, 5438-5466. doi.org/10.1002/anie.201001273
- Köse K., Mavlan M., Nuruddin M., Youngblood J. P., TEMPO-oxidized cellulose nanofiber based polymeric adsorbent for use in iron removal. *Cellulose*, **2020**, *27*, 4635. doi.org/10.1007/s10570-020-03104-x
- Kumar R., Sharma R. Kr., Singh A. P., Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *Journal of Molecular Liquids*, **2017**, *232*, 62-93. doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050
- Lin N., Huang J., Dufresne A., Preparation, properties and applkications of polysaccharide manocrystals in advsance functional nanomaterials: a review. *Nanoscale*, **2012**, *4*, 3259-3273. doi: 10.1039/C2NR90040H
- Liu S., Low Z. X., Xie Z., Wang, H., TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: A Renewable Nanomaterial for Environmental and Energy Applications. *Advanced Materials Technologies*, **2021**, *6(7)*, 2001180. doi.org/10.1002/admt.202001180
- Lochhead R. Y.,Chapter 13 - The Use of Polymers in Cosmetic Products, *Cosmetic Science and Technology Theoretical Principles and Applications*, **2017**, pp.171-221. doi:10.1016/B978-0-12-802005-0.00013-6
- Lo'pez-Cervantes J., Sa'nchez-Machado D. I., Sa'nchez-Duarte R. G., Correa-Murrieta M. A., Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. *Adsorption Science and Technology*, **2018**, *36(1–2)*, 215-232. doi.org/10.1177/0263617416688021
- Pottathara Y. B., Narwade V. N., Bogle K. A., Kokol V., TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils–graphene oxide composite films with improved dye adsorption

- properties. *Polymer Bulletin*, **2020**, 77, 6175-6189. doi.org/10.1007/s00289-019-03077-3
- Pierre G., Punta C., Delattre C., Melone L., Dubessay P., Fiorati A., Pastori N., Galante Y. M., Michaud P., TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: An ongoing story. *Carbohydrat Polymers*, **2017**, 165, 71-85. doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.028
- Rajalekshmy G. P., Mariya R. A., Rekha M. R., Chap.16: Pullulan-based nanomaterials in drug delivery applications , In *Biopolymer-Based Nanomaterials in drug delivery and biomedical application*, Bera H., Hossain C. M., Saha S., (Eds), Academic Press, Elsevier Inc.All., **2021**, 383-404. doi.org/10.1016/B978-0-12-820874-8.00010.
- Mishra B., Mohanta Y. K., Varjani S., Mandal S. K., Lakshmayya N. S. V., Chaturvedi P., Awasthi M. K., Zhang Z., Sindhu R., Binod P., Singhania R. R., Kumar V., A critical review on valorization of food processing waste and by-products for pullulan production. *Journal of Food Science and Technology*, **2022**. doi.org/10.1007/s13197-022-05490-5
- Melone L., Rossi B., Pastori N., Panzeri W., Mele A., Punta C., TEMPO-Oxidized Cellulose Cross-Linked with Branched Polyethyleneimine: Nanostructured Adsorbent Sponges for Water Remediation. *Chempluschem*, **2015**, 80(9), 1408-1415. doi.org/10.1002/cplu.201500145
- Mohd, Khan Y., Khan M., Chen M. H., A review on role of biomaterials in biomedical field. *International Journal of Bio-Pharma Research*, **2019**, 8(9), 2788-2793. doi:10.21746/ijbpr.2019.8.9.2
- Muthusamy S., Anandharaj S. J., Kumar P. S., Mewganathan Y., Vo D. V. N., Vaidyanathan V. K., Muthusamy S., Microbial pullulan for food, biomedicine, cosmetic and water treatment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, **2022**, 20(5), 3199-3234. doi.org/10.1007/s10311-022-01460-7
- Nica I.**, Biliuta G., Coseri S., Zaharia C., Suteu D., Microcrystalline cellulose as adsorbent for removal of dyes from wastewaters, *Buletinul Institutului Politehnic (Iasi, Romania)*, **2017**, 63 (67), 4, 35- 44.
- Nica I.**, Baron R. I., Biliuta G., Coseri S., Suteu D., Preliminary assessments about the sorbtive properties of new types of TEMPO-oxidized cellulose and Pullulan - PVA hybrid hydrogels:organic dyes and metallic ions retentions, *Buletinul Institutului Politehnic, Iasi(Romania)*, **2018**, 64(68), (1), 33-42.
- Nebunu I.**, Zaharia C., Tătaru-Fărnuș R. E., Baron R. I., Coseri S., Suteu D., Preliminary studies about co (ii) metallic ions retention from aqueous solutions onto pva-cellulose composite hydrogels, *Buletinul Institutului Politehnic, Iasi (Romania)*, **2019**, 65 (69), 4, 27-35.
- Nica I.**, Zaharia C. , Baron R. I. , Coseri S., Suteu D., Adsorptive materials based on cellulose: preparation, characterization and application for copper ions retention, *Cellulose Chemistry and Technology*, **2020**, 54 (5-6), 579-590
- Nica I.**, Zaharia C., Suteu D., Hydrogel Based on Tricarboxi-Cellulose and Poly(Vinyl Alcohol) Used as Biosorbent for Cobalt Ions Retention, *Polymers*, **2021**, 13(9), 1444, doi.org/10.3390/polym13091444
- Nouri, S.; Haghseresht, F. Adsorption of p-nitrophenol in untreated and treated activated carbon. *Adsorption*, **2004**, 10, 79–86.
- Patel N. R., Gohil P. P., A review on biomaterials: scope, applications and human anatomy significance. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, **2012**, 2(4), 2250-2459.
- Ratner B. D., Biomaterials: Been There, Done That and Envolving into the Future. *Annu Review of Biomedical Engineering*, **2019**, 21, 171-191.doi: 10.1146/annurev-bioeng-062117-120940
- Ratner B. D., Bryant S. J., Biomaterials: where we have been and where we are going. *Annu. Review of Biomedical Engineering*, **2004**, 6, 41-75. doi: 10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140027

- Sharma P. R., Sharma S. K., Nolan M., Li W., Kundal L., Hsiao B. S., Sequential Oxidation on Wood and Its Application in Pb²⁺ Removal from Contaminated Water. *Polysaccharides*, **2021**, 2(2), 245-256. doi.org/10.3390/polysaccharides2020017
- Shetty B., Ra Y. S., Johns J., A Green Approach to the Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Medium Using Chitosan/Cellulose blend., *Don Bosco Institute of Technology*, **2022**.
- Si R., Wu C., Yu D., Ding Q., Li R., Novel TEMPO-oxidized cellulose nanofiber/polyvinyl alcohol/polyethyleneimine nanoparticles for Cu²⁺ removal in water. *Cellulose*, **2021**, 28(17), 10999-11011.
- Siro D., Plackett D., Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, **2010**, 17, 459-494. doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y
- Song X. H., Goh K. L., Wang K., The equilibrium and fixed-bed study of malachite green adsorption on chitosan hydrogels. *Water Science and Technology*, **2019**, 79 (8), 1571-1579. doi: 10.2166/wst.2019.160
- Sogh R. S., Kaur N., Hassan M., Kenney J. F., Pullulan in biomedical research and development – A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2021**, 166, 694-706. doi. org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.227
- Sugumaran K. R., Pomusami V., Review on production, downstream processing and characterization of microbial pullulan. *Carbohydrate Polymers*, **2017**, 173, 573-591, doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.022
- Suhas P. J. M., Carrott M. M. L., Carrott R., Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, **2007**, 98(12), 2301-2312. doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008
- Suteu D., Zaharia C., Malutan T., Chap. 8. Biosorbents based on lignin used in biosorption processes from wastewater treatment In *Lignin. Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy*, Ryan J. Paterson (Ed.), Nova Science Publishers, **2011a**, ISBN 978-1-61122-907-3, New York, U.S.A., pp. 279-305.
- Suteu D., Biliuta G., Rusu L., Coseri S., Nacu G., Cellulose CELLETS as new type of adsorbent for the removal of the dyes from aqueous media. *Environmental Engineering and Management Journal*, **2015**, 14 (3), 525-532.
- Suteu D., Biliuta G., Rusu L., Coseri S., Vial C., **Nica (Nebunu) I.**, A regenerable microporous adsorbent based on microcrystalline cellulose for organic pollutants adsorption, *Desalination and Water Treatment*, **2019**, 146, 176-187, doi: 10.5004/dwt.2019.23638
- Tataru-Farmus R. E., Cimpoesu R., **Nica I.**, Suteu D., Biosorbent Based on Poly(vinyl alcohol)–Tricarboxi-Cellulose Designed to Retain Organic Dyes from Aqueous Media, *Polymers*, **2023**, 15(3), 715, doi.org/10.3390/polym15030715
- Tathe A., Ghodke M., Nikalje A. P., A brief review: biomaterials and their applications. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science*, **2010**, 2(4), 19.
- Vieira M. L. G., Martinez M. S., Santos G. B., Dotto G. L., Pinto L. A. A., Azo dyes adsorption in fixed bed column packed with different deacetylation degrees chitosan coated glass beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, 6(2), 3233-3241. doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.059
- Xing X., Li W., Zhang J., Wu H., Guan Y., Gao H., TEMPO-oxidized cellulose hydrogel for efficient adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ modified by polyethyleneimine. *Cellulose* **2021**, 28, 7953-7968. doi.org/10.1007/s10570-021-04052-w
- Yu H., Zheng L., Zhang T., Ren J., Meng P., Highly TEMPO-oxidized cellulose for removal of ionic and complexed cadmium from a complicated water system. *Environmental Science and Pollution Research*, **2022**, 29(24), 36575-36588. doi: 10.1007/s11356-021-18222-7
- Wang W.; Bai, Q.; Liang, T.; Bai, H.; Liu, X. Two-Sided Surface Oxidized Cellulose Membranes Modified with PEI: Preparation, Characterization and Application for Dyes Removal. *Polymer*, **2017**, 9(9), 455. doi.org/10.3390/polym9090455

-
- Zhang S., Chen H., Zhang S., Kai C., Jiang M., Wang Q., Zhou Z., Polyethylenimine grafted H₂O₂-oxidized cellulose membrane as a novel biosorbent for Cr(VI) adsorption and detoxification from aqueous solution. *Cellulose*, **2019**, 26, 3437-3453. doi.org/10.1007/s10570-019-02325-z
- Zhou D., Zhang L., Zhou J., Guo S., Development of a Fixed-Bed Column with Cellulose/Chitin Beads to Remove Heavy-Metal Ions. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 94, 684-691. doi.org/10.1002/app.20946
- Zhu C., Soldatov A., Mathew A. P., Advanced microscopy and spectroscopy reveal the adsorption and clustering of Cu(II) onto TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, **2017**, 9, 7419-7428. doi: 10.1039/C7NR01566F

Lista publicațiilor cu diseminarea rezultatelor originale obținute în cadrul tezei de doctorat

Lucrări în reviste cotate ISI = 7

1. D. Suteu, S. Coseri, C. Zaharia, G. Biliuta, **I. Nebunu**, *Modified cellulose fibers as adsorbent for dye removal from aqueous environment*, Desalination and Water Treatment, 2017, 90, 341-349; DOI10.5004/dwt.2017.21491; **IF (2021)=1,273**
2. D. Suteu, G. Biliuta, L. Rusu, S. Coseri, C. Vial, **I. Nica (Nebunu)**, *A regenerable microporous adsorbent based on microcrystalline cellulose for organic pollutants adsorption*, Desalination and Water Treatment, **2019**, 146, 176-187, doi: 10.5004/dwt.2019.23638; **IF (2021)=1,273**
3. G. Biliuta, D. Suteu, T. Malutan, A. I. Chirculescu, **I. Nica**, Sergiu Coseri, *Valorization of Tempo-oxidized cellulosic fractions for efficient dye removal from wastewater*, Cell.Chem.Technol., **2018**, 52(7-8), 609-618; **IF/2021 =1,387**
4. **I. Nica**, G. Biliuta, C. Zaharia, L. Rusu, S. Coseri, D. Suteu, *Fixed-Bed-Column Studies for Methylene Blue Removal by Cellulose CELLETS*, Environmental Engineering and Management Journal, **2020**, vol.19, No. 2, 269-279; **IF/2021 =0,858**
5. **I. Nica**, C. Zaharia, R. I. Baron, S. Coseri, D. Suteu, *Adsorptive materials based on cellulose: Preparation, characterization and applications for Cooper ions retention*, CellChemTechnol., **2020**, 54 (5-6), 579-590; doi:10.35812/CelluloseChemTechnol.2020.54.58. **IF/2021 =1,387**
6. **I. Nica**, C. Zaharia, D. Suteu, *Hydrogel Based on Tricarboxi-Cellulose and Poly(Vinyl Alcohol) Used as Biosorbent for Cobalt Ions Retention*, Polymers, **2021**, 13, 1444. <https://doi.org/10.3390/polym13091444>; **IF(2021) = 4,697**
7. R.E. Tataru-Farmus, **I.Nica**, D. Suteu, *Biosorbent Based on Poly(vinyl alcohol)–Tricarboxi-Cellulose Designed to Retain Organic Dyes from Aqueous Media*, Polymers, **2023**, 15(3), 715, <https://doi.org/10.3390/polym15030715>; **IF(2021) = 4,697**

Lucrări în reviste incluse în BDI = 3

- 1.**I. Nica**, G. Biliuta, S. Coseri, C. Zaharia, D. Suteu, *Microcrystalline cellulose as adsorbent for removal of dyes from wastewaters*, Bull. IPI., Iasi (Romania), **2017**, 63(67) (4), 35-44
- 2.**I. Nica**, R. I. Baron, G. Biliuta, S. Coseri, D. Suteu, *Preliminary assessments about the sorbtive properties of new types of TEMPO-oxidized cellulose and Pullulan - PVA hybrid hydrogels: organic dyes and metallic ions retentions*, Bull. IPI., Iasi (Romania), **2018**, 64 (68), (1), 33-42

-
- 3.I. Nebunu**, C. Zaharia, R.E. Tătaru-Fărnuș, R. I. Baron, S. Coseri, D. Șteu, *Preliminary studies about co (ii) metallic ions retention from aqueous solutions onto pva-cellulose composite hydrogels*, Bull. IPI., Iasi (Romania), **2019**, 65 (69), Numărul 4, 27-35

Participări la manifestări științifice cu Postere și Comunicări = 7

- 1. I. Nica**, G. Biliuta, S. Coseri, C. Zaharia, D. Suteu, *Microcrystalline cellulose as adsorbent in removal of dyes from textile waste waters - Zilele Universității "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Conferința Facultatii de Chimie IașiChem2017*, 26-28 octombrie **2017** - poster
- 2.I. Nica**, S.Coseri, C.Zaharia, L.Rusu, D. Suteu, *Fixed –Bed-Column Studies for Methyleme Blue Removal by Cellulose CELLETS*, 4th International Conference on Chemical Engineering Romania, Iași, 31 October – 02 November **2018** - poster
- 3. I. Nebunu**, S. Coseri, G. Biliuta, D. Suteu, *Preliminary assessments about the sorbtive properties of new types of TEMPO-oxidized cellulose - PVA hybrid hydrogels: organic dyes and metallic ions retentions*, Conference of the TUIASI Doctoral School, May 23-24, **2018**, Iasi, Romania – comunicare
- 4. I. Nebunu**, R. E. Tataru Farmus, R. I. Baron, S. Coseri, D. Suteu, *Preliminary studies about metallic ions retentions from aqueous solutions onto PVA hybrid hydrogels*, Conference of the TUIASI Doctoral School, May 22-23, **2019**, Iasi, Romania- comunicare
- 5.I. Nebunu**, A. Tanasa, S. Coseri, D. Suteu, *Chemical modification of cellulose by means of the TEMPO radical*, Conference of the TUIASI Doctoral School, May 7th-9th, **2020**, Iasi, Romania- comunicare
- 6.I. Nica (Nebunu)**, C. Zaharia, R.E. Tataru-Farmus, D. Șteu, *Biosorbents from renewable resources*, Conference of the TUIASI Doctoral School, May 19th-21th, **2021**, Iasi, Romania- comunicare
- 7. I. Nica** , C. Zaharia , R. Cimpoesu , R.E. Tataru-Farmus , A.M. Tanasă , D. Suteu, *Application of hydrogel based on tricarboxi-cellulose in vinyl alcohol matrix for Methylene Blue dye removal from aqueous solutions*, 6th International Conference on Chemical Engineering 5-7 October **2022**, Iasi, Romania - poster