

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI**

**ȘCOALA DOCTORALĂ**

**FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI  
PROTECȚIA MEDIULUI  
"CRISTOFOR SIMIONESCU"**



**CONTRIBUȚII PRIVIND CONVERSIA UNOR DEȘEURI  
VEGETALE PRIN HIDROTERMOLIZĂ ÎN SCOPUL OBȚINERII DE  
BIOPRODUSE CU VALOARE ADĂUGATĂ**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**Conducători de doctorat:**

**Prof. univ. dr. habil. ing. Irina VOLF**

***Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași***

**Prof. univ. dr. habil. ing. Alice MIJA**

***Universitatea Côte d'Azur din Nice, Franța***

**Doctorand:**

**ing. IULIANA BEJENARI**

**IAȘI 2024**

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI**  
**RECTORATUL**

Către

---

---

Vă facem cunoscut că, în ziua de 16.09.2024 la ora 10 în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului "Cristofor Simionescu", va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"CONTRIBUȚII PRIVIND CONVERSIA UNOR DEȘEURI VEGETALE PRIN  
HIDROTERMOLIZĂ ÎN SCOPUL OBȚINERII DE BIOPRODUSE CU VALOARE  
ADĂUGATĂ"**

elaborată de domnișoara inginer **Iuliana BEJENARI** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- |  |                        |
|--|------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. <b>MĂLUȚAN Teodor</b><br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași                | președinte             |
| 2. Prof. univ. dr. habil. ing. <b>VOLF Irina</b><br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași             | conducător de doctorat |
| 3. Prof. univ. dr. habil. ing. <b>MIJA Alice</b><br>Universitatea Côte d'Azur din Nice, Franța                   | conducător de doctorat |
| 4. Dr. ing. (CS II) <b>CIOLACU Diana Elena</b><br>Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași     | referent oficial       |
| 4. Conf. dr. chim. <b>UNGUREANU Elena</b><br>Universitatea de Științele Vieții "Ion Ionescu de la Brad" din Iași | referent oficial       |
| 6. Prof. univ. dr. ing. <b>TEODOSIU Carmen</b><br>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.inq. **DAN CASCAVAL**



**Secretar universitate,**

ing. Cristina Nagiț

## **Mulțumiri**

În primul rând aș dori să îmi exprim recunoștința profundă față de stimata doamnă prof. univ. dr. habil. ing. Irina Volf care mi-a oferit posibilitatea să explorez un domeniu nou pentru mine și să mă las surprinsă și fascinată de această călătorie științifică în decursul a 6 ani. Răbdarea, căldura, dedicarea, expertiza și feedback-ul oferit de dumneaei de-a lungul acestor ani au contribuit semnificativ la dezvoltarea mea profesională și personală.

De asemenea, vreau să aduc sincere mulțumiri stimatei doamne prof. univ. dr. habil. ing. Alice Mija pentru co-supervizarea tezei de doctorat, pentru căldura, sprijinul, îndrumărilor valoroase acordare și resursele puse la dispoziție de-a lungul desfășurării mobilităților în cadrul Universității Côte d'Azur din Nice, Franța. Și nu în ultimul rând pentru grija, susținerea și recomandările oferite în perioada dificilă de pandemie.

Mulțumirile mele se îndreaptă și către domnul prof. univ. dr.ing. Valentin Ion Popa pentru timpul alocat, recomandările și resursele bibliografice generoase oferite.

Doresc să aduc sincere mulțumiri comisiei de îndrumare a tezei de doctorat și referenților oficiali pentru timpul consacrat evaluării și recenzării tezei de doctorat.

Recunoștința mea se îndreaptă și către dr. Roxana Dinu care mi-a oferit sprijin și îndrumare în desfășurarea activităților de cercetare într-un domeniu la prima vedere nou pentru mine.

Un gând de mulțumire transmit domnului Academician dr. ing. Tudor Lupașcu și dlui dr. Oleg Petuhov de la Institutul de Chimie din Chișinău, Republica Moldova, pentru disponibilitatea și sprijinul oferit în obținerea la scară pilot de hidrocarbune, hidrocarbune activat și efectuarea analizei suprafeței specifice prin metoda BET.

Îmi exprim gratitudinea față de doamna dr. ing. Gabriela Hristea de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Inginerie Electrică din București, pentru îndrumarea oferită în realizarea analizei elementale și microscopie electronică de baleiaj cât și a expertizei asupra interpretării datelor experimentale.

Mulțumiri adresez și doamnei prof. dr. ing. Gabriela Lisa pentru facilitarea efectuării de analize termogravimetrice și de calorimetrie de combustie la microscară.

Calde mulțumiri adresez doamnei dr. ing Gabriela Ungureanu pentru sprijinul acordat în realizarea studiului de biosorbție și a sfaturilor valorase în vederea interpretării rezultatelor experimentale.

Aș dori să aduc mulțumiri din suflet familiei mele care mi-a fost aproape și a avut încredere în deciziile mele, mi-a oferit susținere, iubire și încredere necondiționată.

Mulțumirile mele se îndreaptă, de asemenea, către colegii mei din cadrul grupului de cercetare din care fac parte (Oana C., Cătălina, Oana P., Roxana, Alexandra, Emanuel, Gabriela, Cătălin) pentru ajutorul acordat, discuțiile fructuoase, colaborarea științifică, amintirile frumoase și prietenia sinceră oferită.

Cele mai sincere gânduri se îndreaptă către prietenii mei (Victoria, Igor, Elisa, Bianca, Alex, Ala, Oana, Andra, Raluca, Ionuț, Sami) care mi-au fost aproape mereu, mi-au oferit încredere în potențialul meu și admirație pentru entuziasmul în domeniul în care mi-am desfășurat cercetarea științifică.

În final, aș dori să îmi mulțumesc mie pentru că nu am renunțat niciodată, am avut curaj să-mi depășesc limitele și să accept cu inima deschisă provocările activității de cercetare.

ing. Iuliana BEJENARI

## CUPRINS

<b>LISTA DE FIGURI</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABELE</b>	<b>11</b>
<b>INTRODUCERE</b>	<b>13</b>
<b>PARTEA I: STUDIU DE LITERATURĂ</b>	<b>19</b>
<b>CAPITOLUL 1: STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL VALORIFICĂRII BIOMASEI LIGNOCELULOZICE</b>	<b>19</b>
1.1. Resurse de biomasă disponibile pentru conversie	19
1.1.1 Situația fondului forestier în România	20
1.2. Deșeuri de biomasă pentru procese de conversie termochimică	22
1.3. Metode de conversie termochimică	25
1.3.1. Piroliza	26
1.3.2. Torefacția	27
1.3.3. Lichefierea	28
1.3.4. Gazificarea	28
1.3.5. Hidrotermoliză	29
<b>PARTEA 2: STUDII EXPERIMENTALE ȘI REZULTATELE CERCETĂRILOR</b>	<b>50</b>
<b>CAPITOLUL 2: MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE</b>	<b>51</b>
2.1. Materiale utilizate în cercetare	52
2.2. Metode pentru conversia termochimică a biomasei lignocelulozice. Procesul de hidrotermoliză	53
2.3. Metode de proiectare experimentală și prelucrare statistică a datelor pentru procesul de hidrotermoliză	53
2.4. Metode experimentale aplicate pentru dozarea compușilor principali din biomasa lignocelulozică	53
2.5. Metode de caracterizare fizico-chimică a biomasei lignocelulozice și fracției solide (hidrocărbune) rezultat în urma procesului de hidrotermoliză	55
2.6. Metode experimentale aplicate pentru analiza fracției lichide rezultate în procesul de hidrotermoliză	56
2.7. Metode aplicate pentru activarea fizică a hidrocărbunelui rezultat în procesul de hidrotermoliză	57
2.8. Metode de formulare a materialelor compozite	57
2.9. Metode de caracterizare fizico-chimică a materialelor compozite	58
2.10. Metodologia experimentală pentru procesul de biosorbție	61

CAPITOLUL 3: CARACTERIZAREA FIZICĂ, CHIMICĂ, MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ ȘI TERMICĂ A BIOMASEI	64
3.1 Analiza preliminară și compoziții principali	64
3.2 Analiza elementală și microscopia electronică de baleiaj (SEM)	64
3.3 Spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR)	66
3.4 Analiza termogravimetrică (TGA)	67
3.5 Calorimetria de combustie la microscară (MCC)	69
3.6 Concluzii parțiale	71
CAPITOLUL 4: STUDIUL PROCESULUI DE HIDROTERMOLIZĂ A COJII DE MOLID	72
4.1 Factorii care influențează procesul de hidrotermoliză	72
4.2 Procesul de hidrotermoliză a cojii de molid	74
4.3 Optimizarea procesului de hidrotermoliză a cojii de molid	76
4.4 Concluzii parțiale	80
CAPITOLUL 5: CARACTERIZAREA FIZICĂ, CHIMICĂ MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ ȘI TERMICĂ A PRODUȘILOR DE REACȚIE	81
5.1 Caracterizarea hidrocarbunelui	81
5.1.1 Analiza preliminară și compoziții principali	81
5.1.2 Analiza elementală și microscopie electronică de baleiaj (SEM)	82
5.1.3 Dimensiunea particulelor	84
5.1.4 Spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR)	85
5.1.5 Analiza suprafeței specifice prin metoda BET	86
5.1.6 Analiza termogravimetrică (TGA)	88
5.1.7 Calorimetria de combustie la microscară (MCC)	91
5.1.8 Activarea hidrocarbunelui prin intermediul vaporilor de apă	93
5.2 Caracterizarea fazei lichide	94
5.2.1 Determinarea pH-ului	95
5.2.2 Determinarea conținutului total de polifenoli	96
5.2.3 Determinarea zaharurilor reducătoare	96
5.2.4 Determinarea substanței uscate	97
5.3 Concluzii parțiale	98
CAPITOLUL 6: UTILIZAREA HIDROCĂRBUNELUI CA AGENT DE UMLERE ÎN MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE REZORCINOL DIGLICIDIL ETER	99
6.1 Studiul de reactivitate în prezența hidrocarbunelui.	100
6.1.1 Calorimetrie de scanare diferențială (DSC)	100

6.1.2 Spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR)	101
6.2 Proprietăți termice și mecanice ale materialelor compozite	106
6.2.1 Analiza termogravimetrică (TGA)	106
6.2.2 Analiză mecanică dinamică (DMA)	108
6.2.3 Densitatea materialelor compozite	110
6.2.4 Duritatea materialelor compozite	111
6.2.5 Testare la tracțiune (Tensile Testing)	111
6.3 Proprietăți morfologice ale materialelor compozite. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	114
6.4 Teste de absorbție a apei	114
6.5 Studiul de stabilitate în solvenți	115
6.6 Concluzii parțiale	118
CAPITOLUL 7: UTILIZAREA HIDROCĂRBUNELUI CA AGENT DE UMLERE ÎN MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE ULEI DE IN EPOXIDAT ȘI ANHIDRIDĂ DODECENILSUCCINICĂ	119
7.1 Studiul de reactivitate în prezența hidrocarburului	120
7.1.1 Analiza DSC	120
7.1.2 Spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR)	122
7.2 Proprietăți termice și mecanice ale materialelor compozite	125
7.2.1 Analiza termogravimetrică (TGA)	125
7.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA)	127
7.2.3 Densitatea materialelor compozite	129
7.2.4 Duritatea materialelor compozite	129
7.2.5 Testare la tracțiune (Tensile testing)	130
7.3 Proprietăți morfologice ale materialelor compozite. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	131
7.4 Teste de absorbție a apei	131
7.5 Studiul de stabilitate în solvenți	132
7.6 Concluzii parțiale	135
CAPITOLUL 8: UTILIZAREA HIDROCĂRBUNELUI CA AGENT DE UMLERE ÎN MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE VANILIN DIGLICIDIL ETER ȘI ANHIDRIDĂ DODECENILSUCCINICĂ	136
8.1 Studiul de reactivitate în prezența hidrocarburului.	136
8.1.1 Analiza DSC	136
8.1.2 Spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR)	138

8.2 Proprietăți termice și mecanice ale materialelor compozite	141
8.2.1 Analiza termogravimetrică (TGA)	141
8.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA)	143
8.2.3 Densitatea materialelor compozite	145
8.2.4 Duritatea materialelor compozite	145
8.3 Proprietăți morfologice ale materialelor compozite. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	145
8.4 Reciclarea mecanică și chimică. Capacitatea de memorie a formei	146
8.5 Concluzii parțiale	148
CAPITOLUL 9: UTILIZAREA HIDROCĂRBUNELUI ÎN PROCESE DE BIOREMEDIERE	149
9.1 Influența pH-ului	149
9.2 Studiul de dozare a adsorbentului	150
9.3 Analiza morfologică a materialelor adsorbante încărcate cu ioni de plumb	151
9.4 Cinetica biosorbției	152
9.5 Studiu de echilibru	154
9.6 Concluzii parțiale	156
CAPITOLUL 10: RE-UTILIZAREA FRAȚIEI LICHIDE CU ROL DE SOLVENT ÎN PROCESUL DE HIDROTERMOLIZĂ A COJII DE MOLID	157
CONCLUZII GENERALE	161
ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ	164
REFERINȚE	167

*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 capitole, subcapitole, figuri și tabele utilizate în cadrul tezei de doctorat.*

## INTRODUCERE

În prezent, una dintre problemele majore cu care se confruntă societatea este gestionarea deșeurilor generate în urma activităților antropice. Din cantitatea totală de deșeuri generate, aproximativ 45% reprezintă deșeurile de biomasă ce pot fi valorificate cu scopul obținerii de bioproduse cu valoare adăugată sau energie (Stasiak et al., 2021). Uniunea Europeană și-a propus ca până în anul 2030, 32% din necesarul energetic să provină din surse regenerabile (Yan et al., 2021). Biomasa prezintă un potențial major în realizarea acestui scop. Cu toate acestea însă, la nivel global, sunt generate 183 milioane de tone de biomasă lignocelulozică din care doar 8 milioane de tone sunt valorificate (Blasi et al., 2023). În acest context, este necesară identificarea și propunerea unor direcții noi și fezabile de valorificare, altele decât ca forme de energie.

Biomasa lignocelulozică fiind formată majoritar din hemiceluloze, celuloză și lignină poate reprezenta o sursă importantă pentru producerea de biocărbune, material cu un conținut ridicat de carbon, ce poate fi utilizat într-o multitudine de aplicații industriale, medicale și de mediu. Biocărbunii prezintă proprietăți fizice, chimice, morfologice, structurale și termice comparabile cu cele ale materialelor provenite din combustibili fosili. Biocărbunii se obțin în urma unor procese de conversie termochimică precum: torefacția, gazificarea, lichefierea, piroliza, hidrotermoliza.

Procesul de hidrotermoliză este considerat a fi un procedeu de conversie termică sustenabil, prietenos cu mediu, ce prezintă costuri reduse de producție și un avantaj major, și anume posibilitatea de utilizare a biomasei umede, ducând în final la obținerea de bioproduse cu valoare adăugată: hidrocarbune și "bio-crude" sau bio-ulei.

Este important de luat în considerare și tendința din domeniul industrial referitoare la înlocuirea parțială sau totală a materialelor ce conțin compuși de sinteză chimică sau care au fost generate în urma unor procedee/tehnologii cu impact negativ asupra mediului. În această perspectivă se înscrie și industria materialelor compozite care urmărește să dezvolte noi formulări care să includă, într-o proporție din ce în ce mai mare produse de origine naturală sau derivate din acestea.

În literatura de specialitate sunt raportate puține studii care utilizează hidrocarbunele în formularea unor materiale bio-compozite durabile cu proprietăți performante, respectiv acest domeniu reprezintă o direcție de mare actualitate pentru valorificarea bioproduselor rezultate din conversia deșeurilor de biomasă.

Obiectivul general al tezei de doctorat este valorificarea deșeurilor lignocelulozice (coajă de molid) prin intermediul unui proces de hidrotermoliză în scopul obținerii de bioproduse cu valoare adăugată și identificarea unor aplicații eficiente și inovative pentru acestea în contextul unui proces de valorificare sustenabil, cu generarea de zero deșeuri. Astfel, pentru atingerea obiectivului general au fost propuse o serie de obiective specifice:



- O1: identificarea deșeurilor de biomasă și a disponibilității acestora precum și a metodelor de conversie cu scopul obținerii de bioproduse;
- O2: caracterizarea fizico – chimică, morfologică și structurală precum și a comportării termice a cojii de molid, deșeurul vegetal considerat ca punct de plecare în acest studiu;
- O3: optimizarea parametrilor de proces pentru hidrotermoliza cojii de molid pentru obținerea unui grad de conversie ridicat și mai ales pentru operarea în condiții de siguranță a instalațiilor;
- O4: caracterizarea fizico-chimică, termică, morfologică și structurală a produșilor de reacție rezultați: hidrocarbune și bio-ulei, cu evidențierea influenței temperaturii de proces asupra acestor proprietăți;
- O5: propunerea unor aplicații inovative (i) în obținerea de bio-compozite (ce includ ca material de umplutură hidrocarbune) (ii) în realizarea unor materiale pentru procese de bioremediere, (iii) de recirculare a produselor secundare în procesul de conversie.

Teza de doctorat este structurată în două părți și 10 capitole, după cum urmează:

**Partea I: Studiul de literatură** consacrat **Stadiului actual al cercetării în domeniul valorificării biomasei lignocelulozice (capitolul 1)** în care s-a realizat o sinteză a datelor din literatura de specialitate ce fac referire la resursele de biomasă disponibile pentru conversie, tipurile de biomasă ce pot fi utilizate în procesele de conversie termochimică, câteva aspecte generale despre metodele de conversie termochimică precum și o analiză detaliată a procesului de hidrotermoliză. S-a făcut referire la aspecte legate de mecanismul de reacție a procesului de hidrotermoliză, produșii de reacție rezultați și identificarea aplicațiilor pentru bioprodusele cu valoare adăugată.

**Partea a II-a: Studii experimentale și rezultatele cercetărilor** cuprinde 9 capitole în care sunt sintetizate datele experimentale rezultate în activitatea de cercetare în cadrul programului de pregătire prin doctorat.

În **Capitolul 2** sunt prezentate materialele utilizate în cercetare, este descris procedeul de lucru pentru hidrotermoliza cojii de molid și este detaliată dezvoltarea experimentală și prelucrarea statistică a datelor obținute. De asemenea, sunt prezentate metodele experimentale folosite pentru dozarea compușilor principali din biomasă, metodele de caracterizare fizico-chimică, termică, morfologică și structurală a biomasei și a produșilor de reacție (hidrocarbune și fracția apoasă), metodele de formulare și caracterizare a materialelor compozite cât și detalierea protocolului de lucru pentru reținerea unor poluanți (ioni de metale grele) din efluenți lichizi.

**Capitolul 3** prezintă datele obținute în urma procesului de caracterizare exhaustivă a deșeurii de biomasă luat în experimentare. Astfel, au fost evidențiate proprietățile specifice cojii de molid din punct de vedere fizic, chimic, morfologic și structural dar și al comportării la degradarea termică.

**Capitolul 4** descrie studiul procesului hidrotermoliză cu optimizarea factorilor care influențează procesul, în scopul obținerii un grad de conversie ridicat. Au fost utilizate analiza varianței Anova pentru identificarea variabilelor independente și a variabilelor dependente și metoda suprafeței de răspuns care evidențiază relația dintre aceste variabile.

**Capitolul 5** prezintă pe larg rezultatele obținute în urma caracterizării fizico-chimice, morfologice, structurale și termice a hidrocarbunelui precum și influența temperaturii asupra acestor proprietăți. S-a realizat o analiză comparativă cu proprietățile materiei prime utilizate în procesul de conversie (coaja de molid). De asemenea, s-a evidențiat posibilitatea îmbunătățirii porozității hidrocarbunelui prin aplicarea unui proces de activare cu vapori de abur. În plus, sunt descrise și rezultatele experimentale obținute în urma caracterizării fracției apoase obținute ca produs secundar urmărindu-se dozarea compușilor polifenolici și a zaharurilor reducătoare.

**Capitolul 6** sintetizează datele referitoare la utilizarea hidrocarbunelui ca material de umplere în proiectarea și realizarea unor materiale compozite pe bază de rezorcinol diglicidil eter. Instrumentele analitice utilizate pentru caracterizarea compozitelor polimerice: calorimetrie de scanare diferențială (DSC), spectroscopia IR cu Transformată Fourier (FT-IR), analiza termogravimetrică (TGA) și mecanică dinamică (DMA), testele de tracțiune și analiza Shore au evidențiat rolului de catalizator și liant al hidrocarbunelui în compozitele proiectate și o îmbunătățire a proprietăților termice și mecanice a materialelor obținute.

**Capitolul 7** abordează utilizarea hidrocarbunelui în bio-compozite pe bază de ulei de in epoxidat și anhidridă dodecenilsuccinică iar materialele rezultate au fost caracterizate prin tehnici specifice precum calorimetrie de scanare diferențială (DSC), spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR), analiza termogravimetrică (TGA) și mecanică dinamică (DMA), teste de tracțiune și teste de duritate Shore, microscopie electronică de baleiaj (SEM), teste de absorbție a apei și stabilitate în solvenți. Rezultatele obținute au demonstrat că aceste tipuri de bio-compozite sunt materiale cu duritate ridicată iar adăuga de hidrocarbune la sistem îmbunătățește plasticitatea acestuia.

**Capitolul 8** prezintă obținerea de bio-compozitele pe bază de vanilin diglicidil eter și anhidridă dodecinilsuccinică precum și date referitoare la studiul de reactivitate în prezența hidrocarbunelui prin utilizarea tehnicilor de calorimetrie de scanare diferențială (DSC), spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR). Au fost studiate de asemenea, proprietățile termice și mecanice ale bio-compozitelor, proprietățile morfologice. Datele obținute au evidențiat că adăuga de hidrocarbune reduce timpul necesar reciclării mecanice și chimice a compozitelor.

**Capitolul 9** descrie posibilitatea utilizării materialelor cu un conținut ridicat de carbon studiate (hidrocarbune și hidrocarbune activat), ca biosorbenți în procesele de (bio)remediere a apelor

reziduale. S-au studiat sisteme statice monocomponent ce conțin ioni de metale grele și s-a evidențiat capacitatea hidrocarbunelui de a reține ioni de Pb din efluenți.

**Capitolul 10** face o analiză a posibilității recirculării apei rezultate ca produs secundar în procesul de hidrotermoliză și evaluarea posibilității și a influenței ciclurilor de recirculare a acesteia în procesul de conversie termochimică.

Teza de doctorat se încheie cu **concluziile generale**, unde sunt prezentate într-o formă unitară rezultatele cercetării în domeniul valorificării deșeurilor lignocelulozice prin procesul de hidrotermoliză în vederea de obținere a unor bioproduse cu valoare adăugată.

O parte din datele experimentale prezentate în cadrul tezei de doctorat, au fost realizate prin efectuarea a 3 stadii de cercetare: a) un stadiu de cercetare la Institutului de Chimie al Academiei Republicii Moldova, Chișinău cu scopul transpunerii la scară a experimentelor de hidrotermoliză a cojii de molid, și de activare fizică a hidrocarbunelui cu vapori de apă; b) două mobilități efectuate la Universitatea Côte d'Azur din Nice, Franța care au avut ca scop proiectarea a 3 tipuri de biocompozite și caracterizarea complexă a acestora inclusiv studii de reactivitate, a proprietăților termice, mecanice, morfologice.

Rezultatele cercetărilor realizate în cadrul tezei de doctorat au fost diseminate prin publicarea a 6 articole ISI și a unui capitol de carte internaționale:

#### **Lucrări științifice publicate în reviste cotate ISI (Web of Science cu factor de impact):**

- **Iuliana Bejenari**, Roxana Dinu, Sara Montes, Irina Volf, Alice Mija (2021). Hydrothermal Carbon as Reactive Fillers to Produce Sustainable Biocomposites with Aromatic Bio-Based Epoxy Resins. *Polymers*. <https://doi.org/10.3390/polym13020240> (IF: 5,0)
- Roxana Dinu, **Iuliana Bejenari**, , Irina Volf, Alice Mija (2021). Vegetable Oil-Based Resins Reinforced with Spruce Bark Powder and with Its Hydrochar Lignocellulosic Biomass. *Applied Sciences*, 11(22). <https://doi.org/10.3390/app112210649> (IF: 2,7)
- **Iuliana Bejenari**, Gabriela Hristea, Constantin Cărăușu, Alice Mija, Irina Volf (2022). A Sustainable Approach on Spruce Bark Waste Valorization through Hydrothermal Conversion. *Processes*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/pr10010111> (IF: 3,5)
- Gabriela Ungureanu, **Iuliana Bejenari**, Gabriela Hristea, Irina Volf (2022). Carbonaceous Materials from Forest Waste Conversion and Their Corresponding Hazardous Pollutants Remediation Performance. *Forests*, 13(12). <https://doi.org/10.3390/f13122080> (IF: 2,9)
- Gabriela Hristea, Mihai Iordoc, Eduard-Marius Lungulescu, **Iuliana Bejenari**, Irina Volf (2024). A sustainable bio-based char as emerging electrode material for energy storage applications. *Scientific Reports*, 14(1), 1095. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-51350-x> (IF: 4,6)

- Roxana Dinu, **Iuliana Bejenari**, Irina Volf, Alice Mija (2024). Towards Sustainable and Recyclable Plastic Materials: Vanilin-Based Epoxy Bio-composites with Spruce Bark Powder and Hydrochar, Pioneering Green Chemistry Solutions for Shape Memory Applications. *Industrial Crops and Products*, 221, 119363. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119363> (IF: 5,6)

**Lucrări științifice în curs de publicare în reviste cotate ISI (Web of Science cu factor de impact):**

- Roxana Dinu, **Iuliana Bejenari**, Irina Volf, Alice Mija. Exploring Strategies for Valorizing Wood Processing Waste: Advancing Sustainable, Fully Lignocellulosic Biocomposites

**Capitol de carte:**

- Irina Volf, **Iuliana Bejenari**, Valentin I. Popa (2020). Chapter 6. Valuable biobased products through hydrothermal decomposition: Pulp Production and Processing. In V. I. Popa (Ed.), *Pulp Production and Processing: High-Tech Applications* (pp. 141–162). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110658842-006>

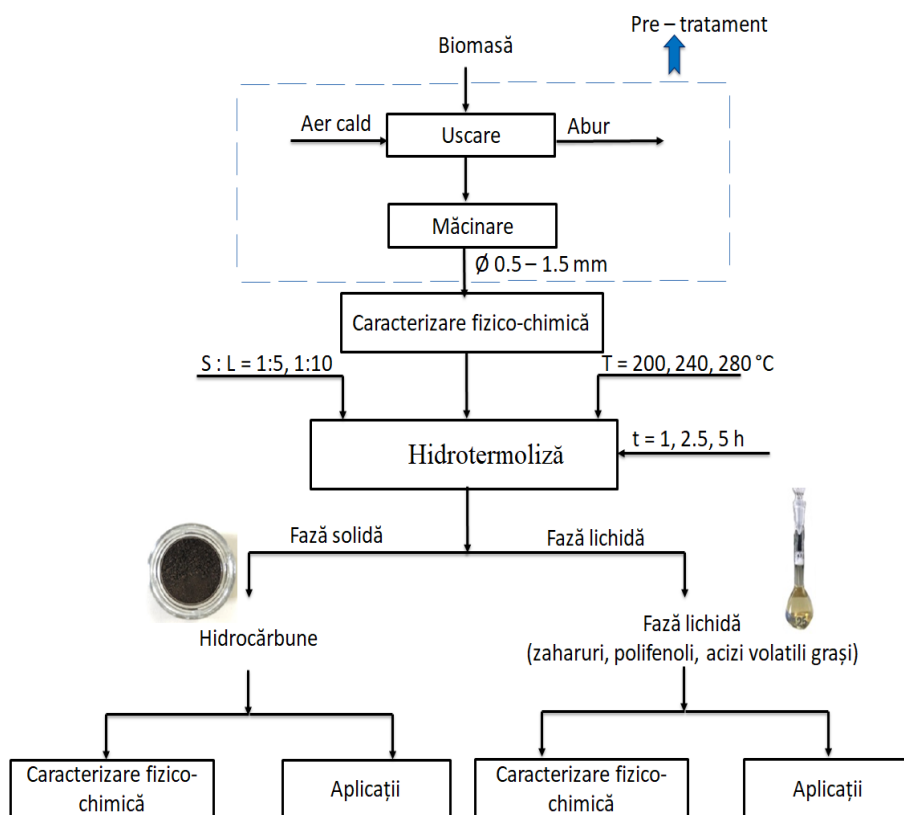
Totodată, datele obținute în perioada studiilor doctorale au mai fost diseminate prin publicarea unei lucrări în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI), prin participarea la 5 manifestări științifice internaționale, prin participarea la 3 stagii de cercetare, precum și la granturi de cercetare ca director sau membru în echipa de proiect (prezentate în detaliu în secțiunea Activitatea Științifică).

Rezultatele cercetării au evidențiat că obiectivul general al tezei de doctorat a fost îndeplinit în totalitate. Procesul de hidrotermoliză a cojii de molid, cât și aplicațiile inovative și eficiente identificate pentru bioproduse prezintă un punct de plecare pentru transferul acestora la scară pilot sau industrială.

# PARTEA II-a: STUDII EXPERIMENTALE ȘI REZULTATELE CERCETĂRILOR

## CAPITOLUL 2: MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

În vederea atingerii obiectivelor propuse s-a elaborat o schemă de lucru în care sunt redată principalele etapele ce urmează a fi parcurse (fig 2.1). Într-o primă fază se realizează pregătirea biomasei pentru experimentele ce urmează a fi efectuate la scară de laborator. Biomasă lignocelulozică este supusă unui pre-tratament, acesta constând în uscare și mărunțire. După aplicarea pre-tratamentului este esențial să se realizeze o caracterizare fizico-chimică a biomasei luate în lucru. Biomasă a fost apoi supusă unui proces de hidrotermoliză, urmând a se identifica parametri de lucru optimi prin realizarea unui studiu de optimizare a metodei de conversie HTC. În urma procesului de hidrotermoliză rezultă două faze de o importanță majoră: faza solidă denumită hidrocarbune și fază lichidă. Fiecare fracție rezultată a fost supusă unor serii de analize în vederea caracterizării acestora și în funcție de parametrii evidențiați, au fost propuse aplicații pentru bio-produsele obținute, care să le confere acestora valoare adăugată.



**Figura 2.1:** Schema propusă pentru prelucrarea biomasei

### CAPITOLUL 3: CARACTERIZAREA FIZICĂ, CHIMICĂ, MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ ȘI TERMICĂ A BIOMASEI

#### 3.1 Analiza preliminară și compușii principali

Coaja de molid luată în lucru pentru realizarea studiilor experimentale a prezentat o umiditate de  $8.35 \pm 0.30\%$  și un conținut de cenușă de  $2.17 \pm 0.30\%$ . Compușii principali identificați în biomasă sunt: 15.42 % hemiceluloze, 31.27% celuloză și 40.48% lignină (Bejenari et al., 2022).

Suplimentar, în cadrul grupului de cercetare a fost determinat conținutul total de polifenoli din coaja de molid, unde pentru biomasa cu dimensiuni ale particulelor mai mici de 0.25 mm a rezultat un conținut total de polifenoli de 29.79 mg GAE/g coajă de molid (Pătrăuțanu et al., 2019).

#### 3.2 Analiza elementală și microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Analiza elementală a arătat că materia primă luată în experimentare (coaja de molid) este caracterizată printr-un conținut ridicat în carbon (C) 58.26%, urmat de oxigen (O) 33.15%, și o cantitate considerabil mai mică de hidrogen (H) 5.84%. Cele mai importante microelemente ce s-au identificat în coaja de molid a fost Ca, fiind urmat de K, Mg, S și P, cantități aproape nesemnificative de Cl și Si, urme de metale precum Cu, Mn și Al. Analiza SEM a arătat că suprafața particulelor de coajă de molid este neuniformă, cu o porozitate redusă. S-au putut observa particule cu aspect de fibre (raport mare lungime/diametru), formate din fibre de celuloză ordonate, interconectate între ele prin lanțuri de hemiceluloze dezordonate (Wang et al., 2018). Acest tip de structură este caracteristic biomasei lignocelulozice (Gao et al., 2016).

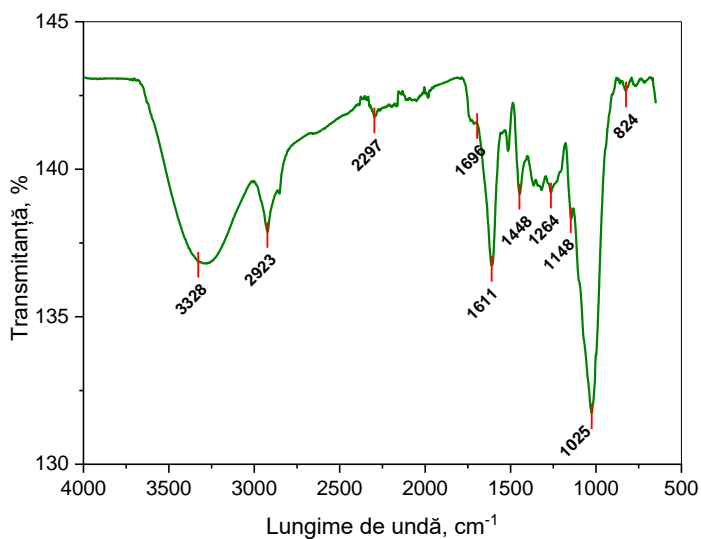
#### 3.3 Spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR)

Grupările funcționale prezente în coaja de molid au fost identificate ținând seama de datele raportate în literatură (Cai et al., 2016; Gao et al., 2016; Parshetti et al., 2013; Wu et al., 2017) și au fost sistematizate în tabelul 3.3.

**Tabel 3.3:** Grupe funcționale identificate în structura cojii de molid

Număr de unda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupe funcționale	Descriere
3500 – 3000	O – H	Alcoolii hidroxil sau carboxilici din celuloză sau fenoli din lignină
2923	C – H	Caracter alifatic
2297	C – O	Caracter alifatic
1696	C = O	Carbonil, ester sau carboxil caracteristic în structurile de celuloză și lignină
1611	C = C	Schelet aromatic prezent în lignină
1448	C – H	Legătură larg prezentă în lignină și carbohidrați
1264	C – O	Caracteristică pentru esteri din hemiceluloze

Număr de unda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupe funcționale	Descriere
1148	C – O – C	Vibrații de legătură din celuloză și hemiceluloze
1025	C – O	Vibrații de legătură din celuloză și lignină
870 – 750	C – H	Vibrații de deformare în afara planului

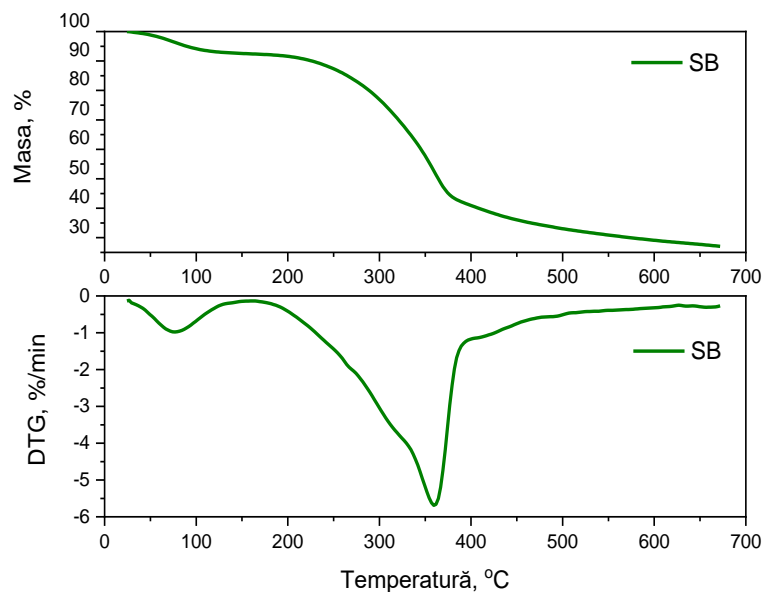


**Figură 3.2:** Spectrul FT-IR al cojii de molid (SB)

Spectrul FT-IR înregistrat pentru coaja de molid a fost redat în fig. 3.2.

### 3.4 Analiza termogravimetrică (TGA)

Conform curbele termogravimetrice (TGA) și termogravimetrice derivate (DTG) se poate afirma că profilul procesului de degradare evidențiază trei etape distincte esențiale, și anume: deshidratare, volatilizare și descompunere (Reibe et al., 2015; Taskin et al., 2019) (fig. 3.3).



**Figură 3.3:** Curba termogravimetrică (TGA) și derivata (DTG) acesteia pentru coajă de molid (SB)

Astfel, în prima etapă cuprinsă în intervalul de temperatură 25 – 150 °C are loc deshidratarea cojii de molid. La temperatura de peste 150 °C, a avut loc a doua etapă de combustie, aceasta fiind atribuită începerii procesului de degradare a compușilor lignocelulozici. Temperatura caracteristică pentru a doua etapă este de la 200 °C la 350 °C. Curbele DTG pentru coaja de molid au arătat că în intervalul de temperatură 200 – 290 °C, cu un pic slab la aproximativ 267 °C, a avut loc descompunerea hemicelulozelor. Celuloza necesită un interval de temperatură mai mare pentru descompunere. Astfel picul puțin vizibil la 311 °C sugerează că, celuloza a început să se degradeze. A treia etapă este caracteristică pentru degradarea compușilor cu structură aromatică și masă moleculară mai mare (Gascó et al., 2018), cum ar fi lignina. Cel mai proeminent pic de la 362 °C în intervalul de temperatură cuprins între 350 °C și 400 °C confirmă că are loc procesul de degradare al ligninei.

### **3.5 Calorimetria de combustie la microscară (MCC)**

Calorimetrică de combustie la scară mică (MCC) a permis determinarea capacității de eliberare de căldură (HRC) și procentul de masă remanentă. Acestea au arătat o rezistență scăzută în timpul arderii a cojii de molid evidențiată de valoarea HRC ridicată (87.75 J/(g\*K)) și de valoarea relativ mică a procentului de masă remanentă (24.45%).

## **CAPITOLUL 4: STUDIUL PROCESULUI DE HIDROTERMOLIZĂ A COJII DE MOLID**

### **4.1 Factorii care influențează procesul de hidrotermoliză**

Literatura de specialitate raportează că factorii care influențează procesul de hidrotermoliză sunt: temperatura, timpul, raportul solid/lichid (hidromodul), presiune, dimensiunea particulelor, catalizatorul eventual utilizat și pH-ul.

### **4.2 Procesul de hidrotermoliză a cojii de molid**

Experimentele pentru studiul procesului de hidrotermoliză a cojii de molid au fost realizate într-o autoclavă din oțel inoxidabil în interiorul căreia se află un vas de sticlă cu un volum de 2 litri. Pentru fiecare experiment s-au folosit 125 g de probă și 600/1250 mL apă distilată (în funcție de raportul solid/lichid dorit). În vederea optimizării procesului de hidrotermoliză a cojii de molid au fost variați



parametrii de proces (raportul biomasă/apă, temperatura, timpul) și s-au realizat conversii la temperaturi de 200, 240 și 280 °C, la timpi de 1 oră, 2.5 ore și 5 ore, cu un raport solid/lichid de 1/5 și 1/10.

După finalizarea procesului de conversie a cojii de molid, autoclava a fost lăsată să se răcească la temperatura camerei, timp suficient pentru depresurizarea acesteia, după care s-au separat amestecul de faze din interiorul vasului de sticlă (se obțin 2 fracții: faza solidă și faza lichidă). Faza solidă s-a supus unor spălări succesive cu apă distilată până la dispariția oricărei colorații (galbenă – maronie) în apele de spălare. Faza lichidă s-a colectat în recipiente de sticlă și s-a păstrat la temperatura de 4 °C pentru caracterizarea ulterioară. Faza solidă (hidrocărbunele) s-a uscat în etuvă la 105 °C, până la masă constantă.

### **4.3 Optimizarea procesului de hidrotermoliză a cojii de molid**

Pentru realizarea experimentelor și generarea datelor s-a propus un program factorial complet de tipul  $2 \times 3^2$  (18 experimente), în care primul parametru (raportul solid/lichid) a fost variat pe două niveluri (1/5 și 1/10), în timp ce ceilalți doi parametri, respectiv, temperatura (200 °C, 240 °C și 280 °C), și timpul de transformare pe 3 niveluri (1h, 2.5h și 5h). Parametrul dependent (de ieșire) a fost gradul de conversie exprimat în %. Gradul de conversie a fost considerat a fi parametrul calitativ cel mai important datorită faptului că reflectă cât de multă biomasă este transformată în hidrocarbune în timpul procesului HTC. Randamentul de conversie este situat pe intervalul 24.48 – 45.12 %.

Analiza varianței prin metoda Anova a permis ierarhizarea influenței parametrilor independenți asupra gradului de conversie. Toți factorii exercită o influență semnificativă statistic ( $P \leq 0.001$ ). Influența cea mai mare asupra gradului de conversie o exercită temperatura (valoarea testului  $F = 582.76$ ), urmată de hidromodul ( $F = 20.78$ ) și timp ( $F = 8.21$ ).

Rezultatele obținute duc la concluzia că gradul maxim de conversie este atins pentru următoarele valori ale parametrilor de intrare: raportul solid/lichid de 1/5, temperatura = 280 °C și timpul = 5 h. Modelarea experimentală a evidențiat că timpul are cel mai mic impact asupra gradului de conversie. De asemenea, în general, se recomandă să se opereze procesul la timpi mai scurți din cauza presiunii ridicate care este generată în interiorul autoclavei în timpul procesului HTC (presiunea ajungând la valori mai mari de 70 atm). În aceste condiții pentru realizarea experimentelor în condiții de siguranță, timpul de proces a fost considerat 1 oră.

## **CAPITOLUL 5: CARACTERIZAREA FIZICĂ, CHIMICĂ MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ ȘI TERMICĂ A PRODUSILOR DE REACȚIE**

### **5.1 Caracterizarea hidrocarbunelui**

#### **5.1.1 Analiza preliminară și compoziții principali**

Hidrocarbunii obținuți la 200 °C (HC-200), 240 °C (HC-240) și 280 °C (HC-280) timp de 1 oră cu raportul biomasă/apă de 1/5 prezintă o umiditate de 3.59%, 2.46% și respectiv 1.98%, și un conținut de cenușă de 1.86% (HC-200), 1.03% (HC-240) și 0.66% (HC-280). Similar cojii de molid, probele de HC au fost supuse metodelor convenționale pentru determinarea compozițiilor principale, în vederea determinării concentrațiilor de compuși ne-transformați în procesul HTC, unde s-a obținut un conținut de celuloză de 2.50% (HC-200), 13.80% (HC-240) și 35.70% (HC-280) și un conținut de lignină de 38.46%, 39.50% și 40.10%.

#### **5.1.2 Analiza elementală și microscopie electronică de baleiaj (SEM)**

Analiza elementală a arătat o modificare a concentrațiilor elementelor prezente în hidrocarbune comparativ cu coaja de molid. S-a evidențiat faptul că s-a modificat semnificativ conținutul de C și O, astfel conținutul de C crește de la 58.26% în coaja de molid la 71.61% în HC-280 și conținutul de O scade de la 33.15% în SB la 21.11% în HC-280. Conținutul de H a scăzut ușor de la 5.84% în coaja de molid la 5.20% în HC-280. Unele elemente anorganice precum P, K, S, Cl, Mn, Mg prezente inițial în coaja de molid nu se mai regăsesc în compoziția hidrocarbunilor HC-200, HC-240. Aceasta se datorează dizolvării parțiale sau complete în faza lichidă rezultată în proces. În cazul carbonului obținut la 280 °C nu s-au mai identificat următoarele microelemente: Mg, Al, Si, P, S, Cl, Mn.

Analiza SEM a arătat că hidrocarbunele obținute la 280 °C prezintă o matrice asemănătoare cojii, păstrându-și aproximativ aceeași structură fibroasă. Aceasta confirmă faptul că, în timpul procesului de hidrotermalizare coaja de molid nu a suferit o degradare completă. Pentru temperaturi mai scăzute (200 și 240 °C) HC-200 și HC-240 au prezentat o structură anatomică similară cu HC-280 și s-a putut observa că modificările morfologice au fost minime.

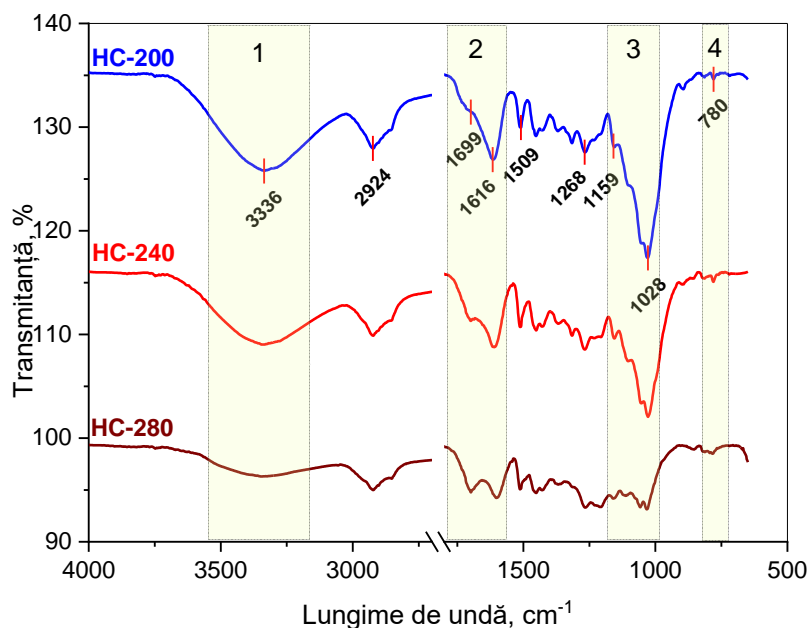
#### **5.1.3 Dimensiunea particulelor**

Dimensiunea particulelor de hidrocarbune este predominantă în intervalul 300 – 500 μm.

#### **5.1.4 Spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR)**

Grupările funcționale prezente în probele de hidrocarbune HC-200, HC-240 și HC-280 au fost identificate ținând cont de datele prezentate în literatură (Gao et al., 2016; Parshetti et al., 2013; Wu et al., 2017).

Figura 5.3 prezintă spectrele hidrocarbunilor cu absorbțiile la lungimi de undă corespunzătoare următoarelor grupări funcționale: 3000 – 3500  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 2924  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 1699  $\text{cm}^{-1}$  (C = O), 1616  $\text{cm}^{-1}$  (C = C), 1509  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 1268  $\text{cm}^{-1}$  (CO), 1159  $\text{cm}^{-1}$  (COC), 1028  $\text{cm}^{-1}$  (CO) și 870 – 750  $\text{cm}^{-1}$  (CH). Originea grupelor funcționale este atribuită produselor de degradare ale principalelor componente: hemiceluloze, celuloză și lignină, rezultate din reacțiile chimice care au avut loc în timpul procesului de hidrotermoliză și anume hidroliză, deshidratare, decarboxilare, aromatizare și recondensare.



**Figură 5.3:** Spectrele FT-IR pentru coaja de molid (SB) și hidrocarbuni obținuți timp de 1 h cu raportul solid/lichid de 1/5 la diferite temperaturi: 200 °C (HC-200); 240°C (HC-240); și 280°C (HC-280).

### 5.1.5 Analiza suprafeței specifice prin metoda BET

Suprafața specifică a probelor de hidrocarbune a fost cuprinsă între 5 – 13  $\text{m}^2/\text{g}$ , cu valoarea maximă înregistrată pentru HC-280 Tabelul 5.4 evidențiază că odată cu creșterea temperaturii are loc o îmbunătățire a suprafeței și a volumului mezopozilor din hidrocarbune. Suprafața specifică mică indică o activare slabă a probelor de hidrocarbune și nu au fost identificate urme de micropori în probe.

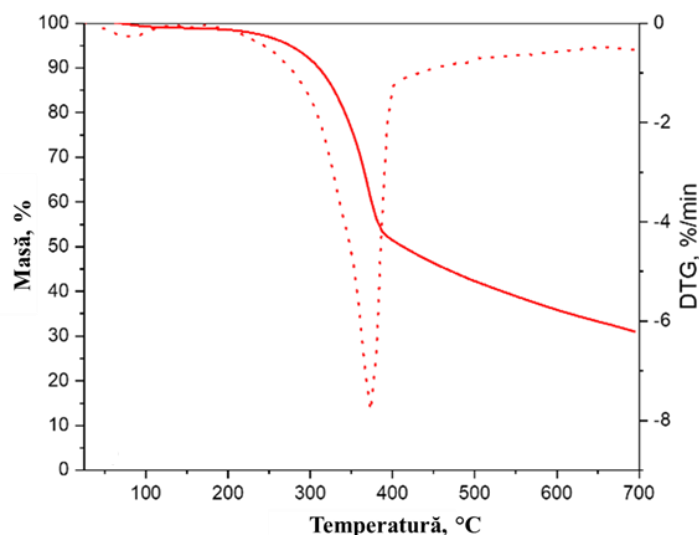
**Tabel 5.4:** Caracterizarea prin analiza BET a hidrocarbunilor obținuți la diferite condiții

Proba	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$V_s$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mi}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{me}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$
HC-200	5	0.020	0	0.020
HC-240	8	0.038	0	0.038
HC-280	13	0.090	0	0.090

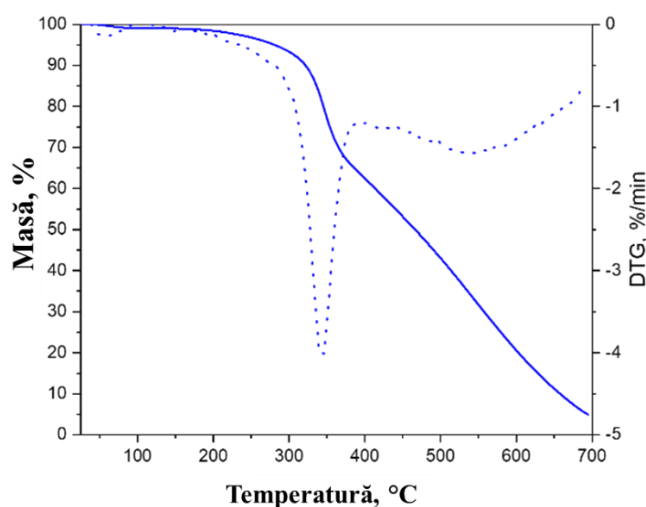
### 5.1.6 Analiza termogravimetrică (TGA)

Termogramele TGA și DTG prezentate în figurile 5.7 – 5.9 au arătat că procesul de degradare termică a hidrocarbunelui este caracterizat de trei faze: deshidratare, volatilizare și descompunere (Reibe et al., 2015; Taskin et al., 2019). Prima etapă are loc de obicei de la temperatura camerei până la 150 °C și este caracteristică deshidratării probelor, (Cai et al., 2016; Gascó et al., 2018; Zhao et al., 2018).

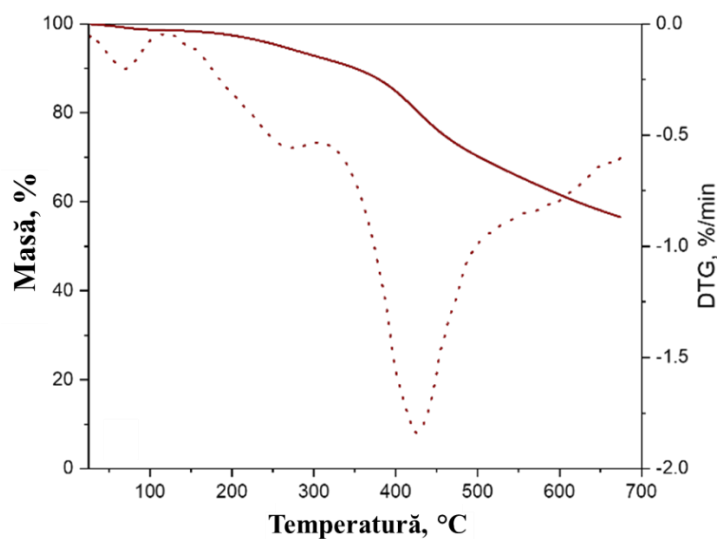
Comportamentul termic al HC-200 și, respectiv, HC-240, a fost oarecum similar cu SB. Etapa de volatilizare a avut loc în intervalul 200 – 350 °C, unde celuloza prezentă în compoziția HC-200 și HC-240 (25.70% și 13.80%) a suferit o distrugere a lanțului lung, în timp ce etapa de descompunere caracteristică pentru lignină a apărut la temperaturi mai mari de 350 °C.



**Figură 5.7:** Curba termogravimetrică (TGA) și derivata (DTG) acesteia pentru HC-200



**Figură 5.8:** Curba termogravimetrică (TGA) și derivata (DTG) acesteia pentru HC-240



**Figură 5.9:** Curba termogravimetrică (TGA) și derivata (DTG) acesteia pentru HC-280

Pentru HC-280 au fost identificate unele diferențe în comportamentul termic față de materia primă. După cum se poate constata din termograme, pe intervalul de temperatură de la 200 °C și 350 °C se observă un pic mai mic la 275 °C. Această etapă este probabil caracteristică pentru degradarea urmelor de celuloză rămasă netransformată în timpul procesului de hidrotermoliză. Etapa de descompunere predominantă s-a deplasat la temperaturi mai ridicate în intervalul 400 – 500 °C, identificându-se un pic proeminent la 425 °C. Având în vedere că unul dintre componenții principali din HC-280 este lignina (38.46%) a fost necesară o temperatură mai ridicată pentru degradarea completă a acesteia.

### 5.1.7 Calorimetria de combustie la microscară (MCC)

Calorimetria de combustie la microscară (MCC) a permis determinarea capacității de eliberare de căldură (HRC) și procentul de masă remanentă. Acestea au avut valori relativ scăzute pentru HRC (59.67 J/(g\*K)) și randamentului ridicat al procentului de masă remanentă (48.62 %).

### 5.1.8 Activarea hidrocarbunelui prin intermediul vaporilor de apă

Hidrocarbunele obținut la temperatura de 280 °C timp de 1 h cu raportul solid/lichid de 1/5 a fost supus activării fizice cu vaporii de apă în vederea îmbunătățirii caracteristicilor acestuia, și anume: creșterea suprafeței specifice și a volumului porilor. Activarea hidrocarbunelui (AcHC) s-a realizat cu vaporii de apă la temperatura de 925 °C, timp de 15 min.

### **5.1.8.1 Analiza suprafeței specifice prin metoda BET**

După activare, hidrocarbunele a prezentat o suprafață specifică de 748 m<sup>2</sup>/g, volumul de adsorbție al azotului este semnificativ mai mare în comparație cu cel al HC-200, HC-240, HC-280, și anume 0.388 cm<sup>3</sup>/g. Volumul mezoporilor pentru cărbunele activat a prezentat o creștere de la 0.0899 cm<sup>3</sup>/g (HC-280) la 0.118 cm<sup>3</sup>/g (AcHC) și s-a identificat apariția prezenței microporilor, volumul acestora fiind de 0.270 cm<sup>3</sup>/g.

### **5.1.8.2 Analiza elementală și morfologică (EDX-SEM)**

Analiza morfologică a arătat că hidrocarbunele prezintă o structură poroasă asemănătoare cu a unei structuri celulare. Din analiza EDX s-a remarcat o creștere importantă a conținutului de C de la 71.61% pentru HC-280 până la 94.10% pentru AcHC în timp ce conținutul de O a scăzut de la 21.11% (HC-280) la 4.00% (AcHC).

## **5.2 Caracterizarea fazei lichide**

În urma procesului de conversie termică a 5 g coajă de molid în 50 ml apă distilată (mediu de reacție) rezultă o cantitate de fracție lichidă cuprinsă între 25 – 30 ml. Pentru spălările succesive pentru îndepărtarea extractibilelor și sau a produșilor intermediari de pe suprafața cărbunelui s-a utilizat 1 L de apă distilată.

### **5.2.1 Determinarea pH-ului**

Din rezultatele obținute pentru pH-ul fazei lichide și a apelor de spălare se poate spune că probele prezintă un caracter acid (3.71 – 4.15). Aciditatea probelor se datorează produselor rezultate din descompunerea compușilor principali din biomasa lignocelulozică și trecerea acestora în faza lichidă.

### **5.2.2 Determinarea conținutului total de polifenoli**

Conținutul total de polifenoli din faza lichidă și apa de spălare a fost determinat urmând metoda Folin-Ciocalteu. Pentru faza lichidă conținut total de polifenoli este cuprins pe intervalul 10.10 – 12.75 mg GAE/g coajă de molid, în timp ce apa de spălare a prezentat un conținut total de polifenoli pe intervalul 7.01 – 8.50 mg GAE/g coajă de molid. S-a putut remarca faptul că creșterea temperaturii de reacție și a timpului nu a influențat semnificativ conținutul total de polifenoli.

### 5.2.3 Determinarea zaharurilor reducătoare

Conținutul total de zaharuri reducătoare din faza lichidă și apa de spălare a fost determinat cu metoda acidului dinitrosalicilic (DNS). Pentru faza lichidă conținut total de carbohidrați este cuprins pe intervalul 2.57 – 5.12 mg extract/g coajă de molid, în timp ce apa de spălare a prezentat un conținut total de carbohidrați pe intervalul 1.91 – 3.19 mg extract/g coajă de molid. S-a constatat faptul că odată cu creșterea temperaturii și a timpului are loc scăderea concentrației de zaharuri reducătoare.

## CAPITOLUL 6: UTILIZAREA HIDROCĂRBUNELUI CA AGENT DE UMLERE ÎN MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE REZORCINOL DIGLICIDIL ETER

Pentru proiectarea primului tip de materiale compozite a fost selectată rășina epoxidică rezorcinol diglicidil eter datorită faptului că oferă materialelor compozite o rezistență mecanică, termică și chimică crescută ceea ce determină ca acest component să fie de interes în obținerea de materiale compozite cu o aplicabilitate largă în diverse domenii precum industria aeronautică și automotive, construcții civile, echipamente de sport etc. Hidrocărbunele, datorită conținutului ridicat de carbon și a proprietăților termice poate înlocui materiale de umplură de tipul nanotuburi de carbon (Das et al., 2015), oferind soluții sustenabile, ecologice și de reducere a costurilor de producție în proiectarea materialelor compozite (Bejenari et al., 2021).

Fiecărei probe i s-a atribuit un cod care reprezintă compoziția formulării și procentul de masă al componentelor utilizate. „R” reprezintă rezorcinolul diglicidil eter (matrice epoxidică), cu „BD” s-a notat amestecul inițiator/accelerator dintre N, N-Dimetilbenzilamină (BDMA) și 2,4,6-Tris(dimetilaminometil)fenol (DMP-30), iar „HC” reprezintă abrevierea pentru hidrocărbune. Numerele atribuite lângă abrevieri corespund procentului lor de masă; de exemplu, abrevierea „R94-BD5-HC1” corespunde formulării care conține 94 % RDGE, 5 % BDMA + DMP-30 (2,5 % + 2,5 %) și 1 % HC. Concentrația de HC a fost variată la 1, 5, 10, 15, 20 și 30%.

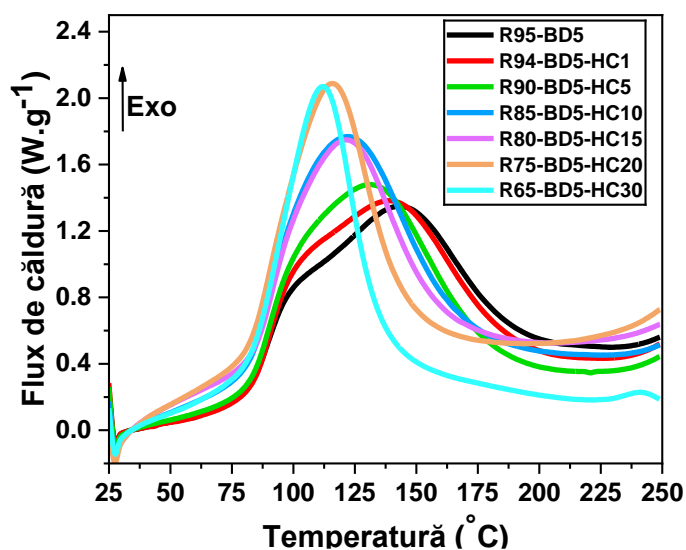
### 6.1 Studiul de reactivitate în prezența hidrocărbunelui.

#### 6.1.1 Calorimetrie de scanare diferențială (DSC)

Pentru a putea stabili parametrii termodinamici ai procesului de reticulare a RDGE în prezența HC și pentru a studia influența HC asupra întăririi termice, amestecurile proaspăt preparate au fost analizate prin intermediul analizei DSC.

Din figura 6.1 se observă că, reacțiile de reticulare sunt exoterme bine definite, influențate în mod semnificativ de adăugarea materialului de umplere (HC). În această figură putem vedea că aspectul curbelor caracteristice amestecurilor ce conțin HC s-au schimbat, având tendința ca picul de

reacție să se deplaseze spre valori mai scăzute pe măsură ce conținutul de material de umplere crește. Începând cu 5% HC intervalele de reacție au scăzut, în timp ce intensitatea picurilor și entalpia de reacție au crescut. Începutul reacției de întăririi pentru amestecul de referință, ce conține doar RDGE/BD are loc la o temperatură de aproximativ 66 °C, în timp ce temperaturile care caracterizează începutul reacției de întărire a amestecurilor RGDE-HC sunt deplasate spre valori mai scăzute cu aproximativ 3-13 °C odată cu creșterea conținutului de HC. Pentru sistemul de referință RGDE/BD încheierea procesului de reticulare are loc la temperatură ridicată ( $\pm 230$  °C), în timp ce pentru proba cu 30% HC are loc la aproximativ 170 °C.



**Figura 6.1:** Curbele DSC în timpul încălzirii cu viteza de 10° C/min pentru formularea de referință RDGE/BD și pentru formulările cu hidrocarbune: RDGE/BD/HC

Prezența HC duce la o creștere a entalpiei de reacție și la o scădere a temperaturii maxime de reacție ( $T_{max}$ ). Temperatura maximă de întărire ( $T_{max}$ ) a sistemului de referință RDGE/BD este de aproximativ 141 °C, în timp ce odată cu adăugarea de HC în amestecuri, valoarea  $T_{max}$  începe să scadă odată cu creșterea conținutului de hidrocarbune. De exemplu, formularea R65-BD5-HC30 are cea mai mică valoare a  $T_{max}$ , această formulare atingând maximul de reactivitate la aproximativ 112 °C, cu cea mai mare entalpie de reacție de aproximativ 512 J/g. În concluzie, HC are un efect important asupra procesului de reticulare a RDGE, acționând ca un catalizator prin creșterea reactivității sistemului și scăderea intervalului de temperatură a reacției de întărire, precum și la o deplasare a  $T_{max}$  la temperaturi mai mici.



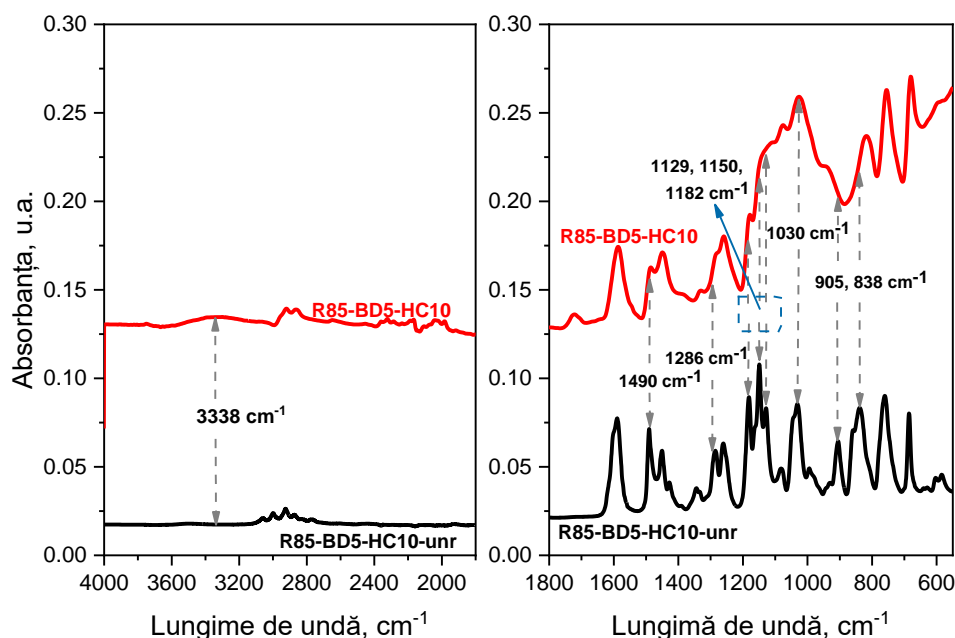
### 6.1.2 Spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR)

Pentru a putea evalua modificările structurale care au loc în timpul reacției de întărire, s-au efectuat analize FT-IR în modul de reflexie totală atenuată (ATR) a compușilor inițiali, a amestecurilor reactive și a materialelor reticulate.

**Tabel 6.3:** Principalele grupări funcționale atribuite materiilor prime utilizate:  
RDGE, BDMA, DMP-30 și HC

Compuși	Lungime de undă, cm <sup>-1</sup>	Grupări funcționale
RDGE	3485	Vibrație de întindere O-H a grupărilor hidroxil
	3062	Vibrației de întindere asimetrică C-H corespunzătoare inelelor aromatice
	2924, 2873	Vibrație simetrică și asimetrică C-H corespunzătoare inelelor aromatice și alifatică
	1590	Vibrație de întindere a legăturii C=C a inelului aromatic
	1491, 1449, 1427	Vibrație de întindere a legăturii C-C a inelului aromatic
	1340	Deformarea legăturii de întindere a C-H în plan
	1286, 1259	Vibrația inelului epoxidic
	1182, 1150, 1129, 1085, 1030	Vibrații de întindere a legăturii asimetrică C-O-C a eterilor
	902	Vibrație de întindere a legăturii C-O a grupării oxiran
	842	Vibrație de întindere a legăturii asimetrică C-O-C a grupării oxiran
BDMA	761, 686, 580	Vibrații de întindere a C-H în afara deformării plane în grupările aromatice
	3085, 3063, 3027, 2973, 2941, 2854, 2814, 2763	Vibrație de întindere asimetrică și simetrică a legăturii C-H a grupărilor -CH <sub>3</sub> și -CH <sub>2</sub>
	1495, 1452, 1363, 1317	Vibrație de deformare asimetrică și simetrică a legăturii C-H a grupărilor -CH <sub>3</sub> și -CH <sub>2</sub>
	1258, 1174, 1146, 1097, 1075, 1034	Vibrație de întindere a legăturilor C-N corespunzătoare grupărilor de amine
DMP-30	975, 908, 850, 825, 735, 697, 609	Vibrație de deformare în afara planului a legăturilor = CH
	2973, 2940, 2853, 2811, 2763,	Vibrații de întindere asimetrică și simetrică a legăturii C-H a grupărilor -CH <sub>3</sub> și -CH <sub>2</sub>
	1683, 1611	Vibrații de întindere a scheletului C=C în inelul benzenic
	1455, 1402, 1354	Vibrații de deformare de întindere asimetrică și simetrică a legăturii C-H a grupărilor -CH <sub>3</sub> și -CH <sub>2</sub>
	1299, 1281, 1256, 1230, 1032	Vibrații de întindere a C-N în amină
	1175, 1139, 1097	Vibrații de întindere a C-O în fenol
988, 886, 836, 789, 752, 643, 615	Vibrații de deformare în afara planului a legăturilor = CH	

Compuși	Lungime de undă, $\text{cm}^{-1}$	Grupări funcționale
HC	3500 – 3000	O-H, Alcoolii hidroxil sau carboxilici din celuloză sau fenoli din lignină
	2923	C-H, Caracter alifatic
	2297	C-O, Caracter alifatic
	1696	C=O, Carbonil, ester sau carboxil de la celuloză și lignină
	1611	C=C, Schelet aromatic prezent în lignină
	1448	C-H, Deformații în lignină și carbohidrați
	1264	C-O, Esteri de hemiceluloze
	1148	C-O-C, Vibrații în celuloză și hemiceluloze
	1025	C-O, Vibrații în celuloză și lignină
	870 – 750	C-H, Vibrații de deformare în afara planului



**Figura 6.4:** Spectrele FT-IR ale amestecului de reacție și a materialului reticulat ce conține 10% HC

După analiza FT-IR a fiecărui compus, a fost analizată evoluția spectrelor corespunzătoare amestecului proaspăt preparat și a materialelor reticulate. Aceste evoluții sunt reprezentate prin apariția, dispariția sau modificarea unor picuri de absorbție ale compușilor. Mai detaliat s-a studiat proba ce conține 10% HC, ceea ce a ajutat la confirmarea ipotezelor enumerate anterior. În figura 6.4 se observă dispariția vârfurilor cu absorbția maximă la 905 și 838  $\text{cm}^{-1}$  și apariția unei benzi slabe la 3394  $\text{cm}^{-1}$ , aceste modificări corespund deschiderii inelelor epoxidice în timpul procesului de reticulare. Aceste rezultate au arătat că grupările funcționale epoxidice au reacționat complet.

În plus, prezența unei benzi mari și slabe la  $3338\text{ cm}^{-1}$  ar putea fi explicată prin posibile modificări care au avut loc în rețeaua de legătură de hidrogen a HC în prezența rășinii epoxidice, ceea ce probabil poate duce la o posibilă deschidere a inelului epoxidic. Putem sublinia faptul că regiunea benzilor eterice la  $1129$ ,  $1150$  și  $1182\text{ cm}^{-1}$  după procesul de întărire se transformă într-o singură bandă cu vârf intens la  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Acest rezultat se datorează probabil conținutului mai mare de legături de C-O-C formate după reacția de întărire. O parte din aceste legături se formează în timpul procesului de polimerizare a RDGE generând o structură poli-eterică. În același timp, o altă parte a legăturilor C-O-C pot fi formate în timpul reacțiilor de eterificare care ar putea apărea între inelele epoxidice și grupările funcționale de  $-\text{OH}$  de la HC. După reacția de polimerizare, picul la  $1490\text{ cm}^{-1}$  cu o intensitate medie corespunzător deformării de întindere asimetrică și simetrică a legăturii de C-H de la BDMA a dispărut, de asemenea și picul de absorbție de la  $1286\text{ cm}^{-1}$  atribuit vibrației de întindere simetrică a legăturii epoxidice C – O a dispărut.

## **6.2 Proprietăți termice și mecanice ale materialelor compozite**

### **6.2.1 Analiza termogravimetrică (TGA)**

Analiza TGA a bio-compozitelor pe bază de hidrocarbune este prezentată în figurile 6.5 și 6.6. Putem observa că degradările termice ale rășinii RDGE și ale compozitelor apar în două etape dependente de temperatură. Primul pas reprezintă stadiul major de descompunere termică pentru toate probele, cuprins între  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  și  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ , asociat fenomenului de termoliză. În această etapă se poate observa că adăugarea HC în rășinile RDGE scade pierderea de masă a compozitelor cu aproximativ 3 – 10%. De exemplu, pierderea de masă a rășinii RDGE în prima etapă este de  $\pm 67\%$ , în timp ce compozitele cu 30% HC au o pierdere de masă în această etapă în jur de 57%. A doua etapă de descompunere a oxidării termice și a carbonizării are loc între  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$  și  $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ . În această etapă, descompunerea maximă are loc la  $\pm 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  și adăugarea de HC a crescut procentul de masă pierdut în această etapă cu aproximativ 10% comparativ cu proba ce conține doar rășină. Conform datelor obținute, materialele compozite prezintă o stabilitate termică foarte bună.

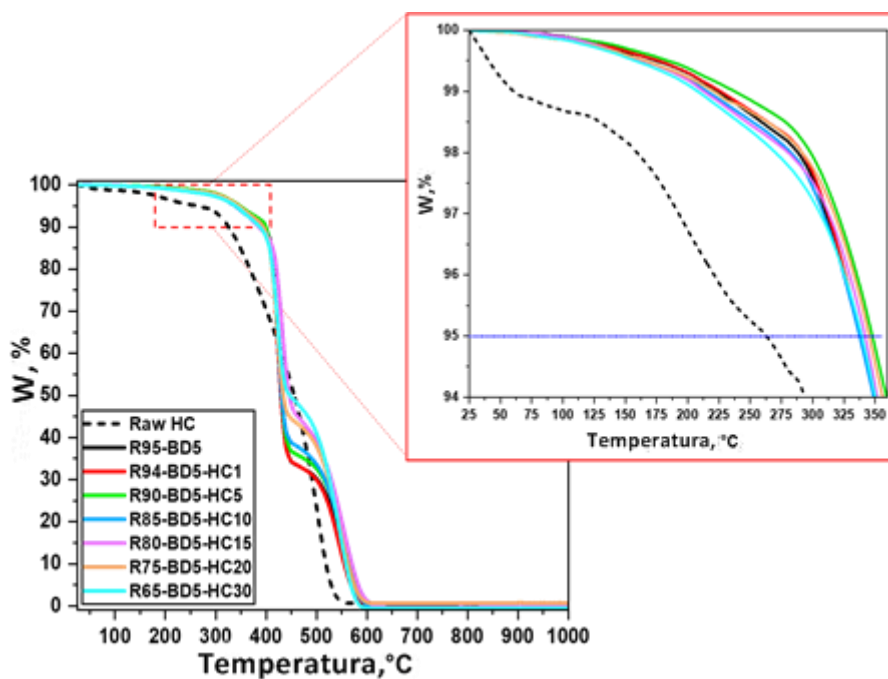


Figura 6.5: Termogramele TGA pentru materialele reticulate

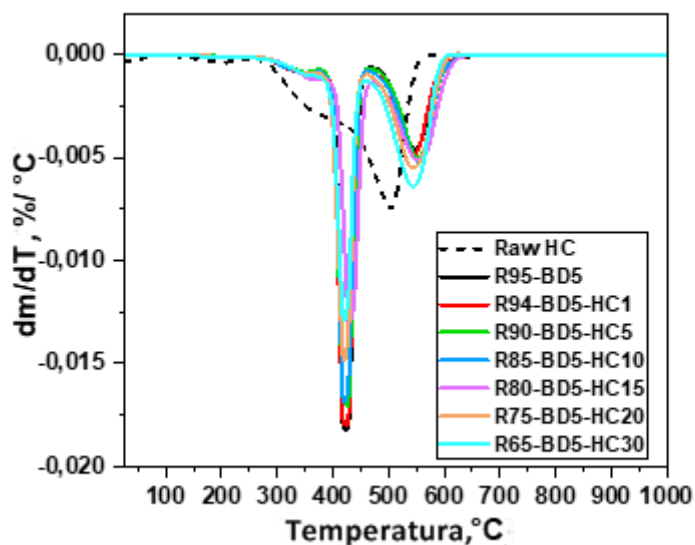


Figura 6.6: Curbele DTG pentru materialele reticulate

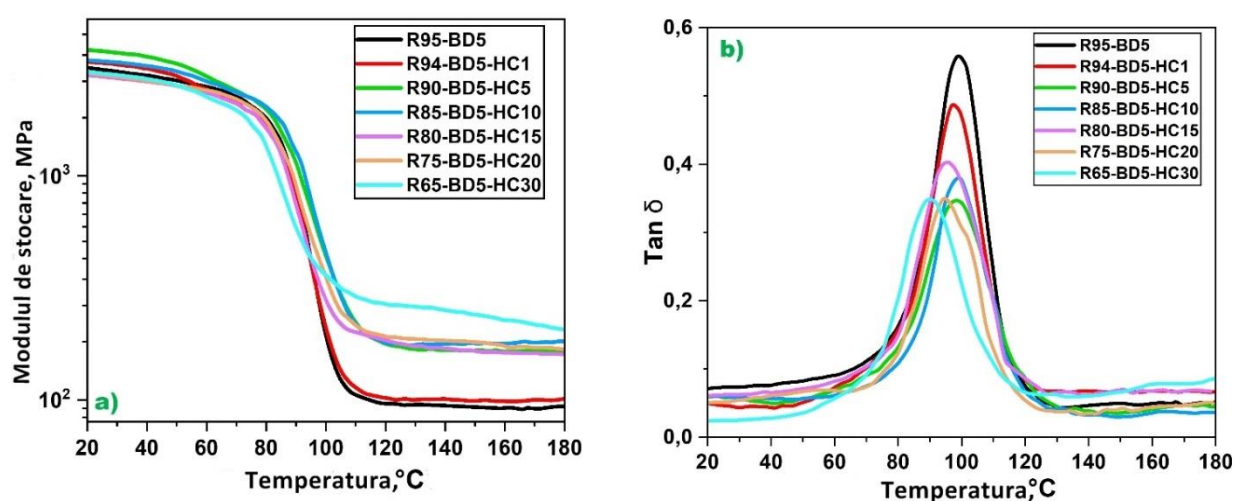
Tabel 6.4: Proprietățile fizico-chimice și mecanice a bio-compozitelor obținute

Proba	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	Test de duritate (SD)	Temperatura de tranziție sticloasă (°C)				ν (mmol/ cm <sup>3</sup> )	Densitate, g/cm <sup>3</sup>
				T <sub>g</sub> (DSC)	T <sub>g-onset</sub> (DMA)	T <sub>g-loss</sub> (DMA)	Tan δ		
R95-BD5	337	190	82	101	82	93	99	8.23	0.98
R94-BD5- HC1	339	189	85	101	80	89	97	8.89	1.24

Proba	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	Test de duritate (SD)	Temperatura de tranziție sticloasă (°C)				ν (mmol/cm <sup>3</sup> )	Densitate, g/cm <sup>3</sup>
				T <sub>g</sub> (DSC)	T <sub>g-onset</sub> (DMA)	T <sub>g-loss</sub> (DMA)	Tan δ		
R90-BD5-HC5	347	192	89	100	81	90	98	14.55	1.20
R85-BD5-HC10	339	190	86	102	81	92	98	15.90	1.24
R80-BD5-HC15	344	194	92	96	76	84	95	14.29	1.15
R75-BD5-HC20	345	191	92	99	78	86	94	15.39	1.10
R65-BD5-HC30	340	191	89	98	73	84	89	20.50	1.01

### 6.2.2 Analiză mecanică dinamică (DMA)

Analizele DMA ale compozitelor au fost efectuate pentru a studia comportamentul lor viscoelastic reprezentat de variația modului de stocare, modului de pierdere și factorului de amortizare ca funcții de temperatură pentru a înțelege legătura interfacială dintre matricea rășinii și materialul de umplură (HC).



**Figura 6.7:** Analiza DMA ale rășinii și compozitelor acesteia: a) evoluția modului de stocare ( $E'$ ) funcție de temperatură și b) factorul de amortizare ( $\tan \delta$ ) vs. temperatură

Figura 6.7a ilustrează evoluția a trei regiuni viscoelastice: regiunea sticloasă urmată de trecerea de la starea sticloasă la cea cauciucosă și a treia regiune descrisă de platoul cauciucos. În regiunea sticloasă, la  $\pm 25$  °C, rășina R95-BD5 prezintă o valoare a modului de stocare de  $\approx 3$  GPa. Cu adăugarea de 1, 5 sau 10 % HC se poate observa o creștere a valorilor  $E'$  peste 3 GPa, cea mai mare valoare fiind obținută pentru compozitele cu 5 % HC,  $E' \approx 3.6$  GPa. Pentru compozitele cu 15,

20 sau 30 % HC, se poate observa o scădere a valorilor  $E'$  în platoul sticlos, ajungând la  $\approx 2.7 - 2.8$  GPa. Așa cum s-a demonstrat anterior prin studiul DSC, HC este utilizat nu doar ca material de umplere, acesta acționează ca și catalizator de reacție și ca reactant în mecanismul de copolimerizare. Deci, datorită acestui dublu rol al HC, chimic și fizic, diferența asupra comportamentului termomecanic al sistemelor se datorează legăturii chimice dintre epoxid și hidrocarbune, generând diferite tipuri de materiale cu rețele polimerice diferite.

Răspunsul elastic al compozitelor în regiunea cauciucosă a fost puternic influențat de adăugarea de hidrocarbune, valoarea acestuia crescând odată cu cantitatea de material. Curba modulului de stocare oferă informații despre densitatea reticulării materialului, cu cât este mai mic intervalul între regiunea sticloasă și cea cauciucosă, cu atât este mai mare densitatea reticulării. Pe baza figurii 6.7a se poate observa că biomaterialele cu HC au o scădere mai mică a intervalului între platoul sticlos și cauciucos, deci au o valoare a densității de reticulare crescută. Acest rezultat arată din nou contribuția hidrocarbunelui în mecanismul de reticulare, ducând la dezvoltarea unor rețele mai compacte.

Figura 6.7b afișează curbele  $\tan \delta$  ale materialelor elaborate. Acest factor,  $\tan \delta$ , este o proprietate de amortizare calculată prin raportul dintre  $E''$  și  $E'$ , arătând echilibrul dintre fazele elastice și vâscoase ale sistemului polimeric. Putem observa că sistemul RD95-BD5 prezintă o tranziție sticloasă la 99 °C. Adăugarea de hidrocarbune în sisteme a determinat o scădere a  $\tan \delta$  cu 1 °C până la 10 °C (în funcție de cantitatea de HC), indicând o îmbunătățire a plasticității materialelor compozite.

### 6.2.3 Densitatea materialelor compozite

Putem observa că adăugarea de 1% HC (tabel 6.4) duce la o creștere a densității compozitelor. Din alt punct de vedere, s-a constatat că odată cu creșterea raportului HC în compoziția materialului, densitatea compozitelor scade. Acest rezultat poate fi explicat prin faptul că particulele de HC sunt ușoare și prin creșterea raportului lor va ocupa un volum mai mare în materiale.

### 6.2.4 Duritatea materialelor compozite

Duritatea biomaterialelor a fost analizată și prin teste de duritate Shore D. După cum se arată în Tabelul 6.4, s-a stabilit că duritatea rășinii epoxidice este de aproximativ 82 grade SD, în timp ce cea mai mare rigiditate a fost obținută prin adăugarea de 15 și 20 % HC, obținându-se valori de  $\sim 92$  grade SD. Conform scalei Shore, aceste valori sunt incluse în categoria materialelor foarte dure.

### **6.3 Proprietăți morfologice ale materialelor compozite. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)**

Analiza morfologică a evidențiat faptul că materialele epoxidice prezintă o suprafață netedă iar materialul de umplutură este bine distribuit, particulele de HC fiind răspândite uniform în toată rășina. Odată cu creșterea concentrației de material de umplutură se poate remarca apariția unor aglomerări mai mari de HC datorită volumului și suprafeței ridicate. De asemenea, s-a observat că porii particulelor de HC au fost infiltrați cu rășină epoxidică în timpul procesului de fabricație, ducând astfel la crearea unei legături fizico-mecanice între acestea. Prin urmare, rășina RDGE nu doar că a fost încorporată în porii HC, dar a avut un rol de liant, generând astfel materiale compozite cu o bună compatibilitate și aderență între matricea polimerică și materialul de umplutură (HC).

### **6.4 Teste de absorbție a apei**

Absorbția de umiditate a materialelor preparate a fost evaluată utilizând metoda ASTM D570.. Nivelul de saturație a rășinii R95-BD5 a fost atins după 30 de zile, absorbind în jur de 0.79 % apă, în timp ce odată cu adăugarea de hidrocarburi, absorbția apei crește ajungând la o absorbție maximă de 2.07 % corespunzătoare materiale formulate cu 30% HC.

### **6.5 Studiul de stabilitate în solvenți**

Pentru a determina stabilitatea în solvenți, materialele au fost testate în prezența a diferite tipuri de solvenți, cum ar fi: MeOH, Ac, T, DMF, DMSO, AcN, CHCl<sub>3</sub>, pentru a acoperi o gamă largă de reactivi polari sau nepolari. După 30 de zile de imersare, doar compozitul ce nu conține HC a pierdut ~ 2 – 5 % în DMSO și AcN. În cazul MeOH, o creștere a absorbției are loc odată cu creșterea conținutului de HC, valoarea maximă de sorbție (4.86% în greutate) fiind atinsă de compozitul cu 30% HC. În toluen materialele testate au o sorbție similară de aproximativ 0.8%. Având în vedere aceste rezultate, putem afirma că, materialele compozite preparate cu HC prezintă o bună rezistență la reactivii chimici datorită gradului ridicat de reticulare și rigiditate.

## **CAPITOLUL 7: UTILIZAREA HIDROCARBUNELUI CA AGENT DE UMLERE ÎN MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE ULEI DE IN EPOXIDAT ȘI ANHIDRIDĂ DODECENILSUCCINICĂ**

Utilizarea matricei epoxidice pe bază de ulei de in epoxidat și anhidridă dodecinilsuccinică prezintă o alternativă sustenabilă și ecologică pentru matricea epoxidică Bisfenol A diglicidil eter, considerat a fi toxic datorită caracterului CMR a bifenol A din care este sintetizată rășina. Uleiul de

in epoxidat este derivat dintr-o sursă naturală și regenerabilă, care în amestec cu anhidrida dodecinsuccinică oferă proprietăți termice și mecanice foarte bune (Dinu et al., 2021, 2024). Utilizarea ca material de umplere a unui produs cu un conținut ridicat de carbon poate duce la formarea unor compozite cu densitate mică, conductivitate electrică ridicată, stabilitate chimică, motiv pentru care a fost selectat hidrocarbunele cu rol de material de umplere.

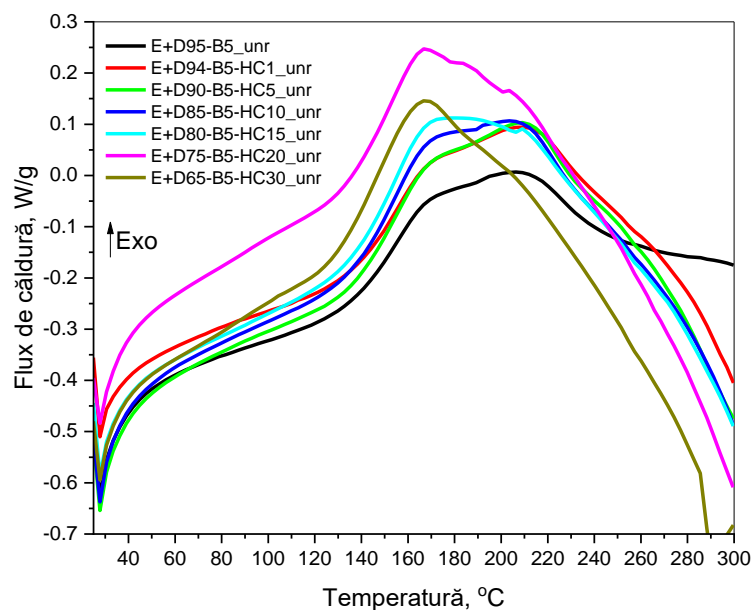
Pentru fiecare probă s-a atribuit un cod care reprezintă compoziția formulării și procentul de masă al componentelor utilizate. „E+D” reprezintă amestecul format din ulei de in epoxidat (ELO) și anhidrida dodecinsuccinică (DDSA), cu „B” inițiatorul N, N-Dimetilbenzilamină (BDMA), iar „HC” reprezintă abrevierea pentru hidrocarbune. Numerele indicate lângă abrevieri corespund procentului (în mas) compușilor în amestec; de exemplu, abrevierea „E+D94-BD5-HC1” corespunde formulării care conține 94% amestec ELO și DDSA (1:1), 5% BDMA și 1% HC. Concentrația materialului de umplere HC a fost variată la 1, 5, 10, 15, 20 și 30%.

## **7.1 Studiul de reactivitate în prezența hidrocarbunelui**

### **7.1.1 Analiza DSC**

Studiul de reactivitate realizat prin intermediul analizei de scanare calorimetrică diferențială (DSC) ne oferă informațiile necesare în vederea stabilirii parametrilor termodinamici pentru procesul de reticulare a ELO și DDSA în prezența a HC, dar în același timp arată influența materialului de umplutură asupra procesului de întărire a matricei epoxidice (ELO+DDSA). În figura 7.1 se observă că, reacțiile de întărire corespunzătoare fiecărei formulări sunt reacții exoterme bine definite. De asemenea, se observă că adăugarea de HC a influențat semnificat reacțiile de reticulare. Curbele caracteristice probelor ce conțin 1 – 30% HC au suferit modificări comparativ cu proba de referință (fără HC). Se observă tendința de deplasare spre temperaturi mai joase a intervalul de reacție odată cu creșterea conținutului de HC, în special pentru probele ce conțin 15, 20 și 30% HC. Tot pentru aceste probe se observă o îngustare a intervalului de temperatură în timp ce entalpiile de reacție au crescut considerabil. Începutul reacției de reticulare pentru amestecul ELO+DDSA95-B5 (referința) are loc la temperatura de 106 °C, în timp ce reacțiile de reticulare a amestecurilor ELO+DDSA-HC încep la temperaturi cu aproximativ 20 – 54 °C mai mici, funcție de conținutul în HC. Astfel se poate constata că adiția HC în matricea epoxidică duce la scăderea temperaturii necesare pentru începerea reacției de reticulare.





**Figura 7.1:** Curbele DSC în timpul încălzirii cu viteza de 10 °C/min pentru formulările ELO+DDSA/BD și ELO+DDSA/BD/HC

Prezența HC duce la o creștere considerabilă a entalpiei de reacție iar o concentrație mai mare de HC (15, 20 și 30 %) contribuie la scăderea temperaturii maxime de reacție ( $T_{max}$ ). Astfel  $T_{max}$  pentru amestecul de referință ELO/DDSA este 194 °C iar entalpia de reacție are o valoare de 92 J/g, în timp ce pentru amestecul cu 30 % HC temperatura maximă de reacție a scăzut la 169 °C, iar entalpia de reacție a crescut semnificativ la 608 J/g. În concluzie, adiția HC în matricea epoxidică are un efect puternic asupra procesului de reticulare a amestecului ELO și DDSA, având rol și de catalizator datorită creșterii reactivității sistemului și a scăderii intervalului de temperatură pentru reacția de reticulare.

### 7.1.2 Spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR)

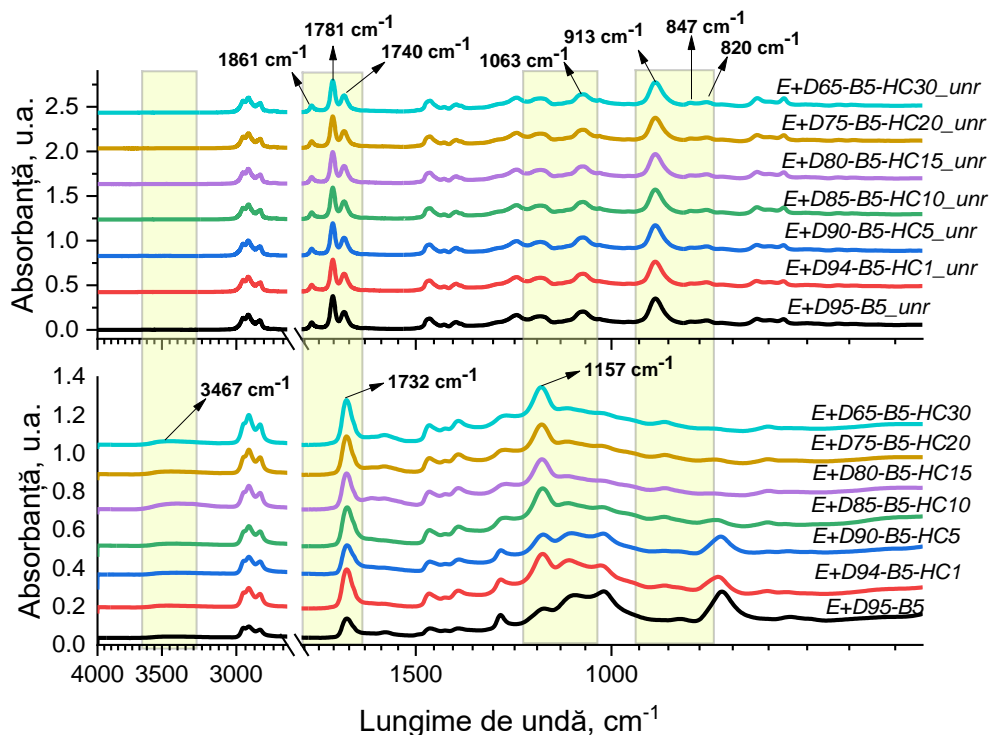
S-au efectuat analizele FT-IR pentru materiile prime, amestecurile proaspăt preparate cât și pentru materialele compozite reticulate în vederea evaluării modificărilor structurale ce au avut loc în timpul reacției de polimerizare. Pe baza informațiilor oferite din spectrele FT-IR a fiecărui compus în parte au fost identificate principalele grupări funcționale așa după cum sunt prezentate în tabelul 7.3.

**Tabel 7.3:** Principalele grupări funcționale atribuite compușilor utilizați

Compus	Lungime de undă, $\text{cm}^{-1}$	Grupări funcționale
ELO	2923, 2854	Vibrație asimetrică a C–H și vibrație simetrică (C–H) din $\text{CH}_2$ și $\text{CH}_3$
	1740	Vibrație de întindere a C=O a grupării of ester carbonil

Compus	Lungime de undă, cm <sup>-1</sup>	Grupări funcționale
	1465	Vibrație de deformare asimetrică a –CH <sub>3</sub>
	1388	Vibrație de deformare simetrică a –CH <sub>3</sub>
	1242, 1154	Vibrații de deformare simetrică a C–O din grupările ester carbonil
	1095	Vibrație de deformare asimetrică a C – O din grupările eter
	822, 847	Vibrații a legăturii C–O din gruparea epoxidică
	722	Vibrație de deformare a =C–H înafara planului
DDSA	2959, 2872	Vibrație de întindere asimetrică a CH <sub>2</sub> și vibrație de întindere simetrică a CH <sub>2</sub>
	1861	Vibrație de întindere simetrică a C = O
	1778	Vibrație de întindere asimetrică a C = O
	1460	Vibrație de deformare a CH <sub>2</sub>
	1413	Vibrație de deformare asimetrică a –CH <sub>3</sub>
	1380	Vibrație de întindere simetrică a –CH <sub>3</sub>
	1215	Vibrația legăturii C–O
	1058, 908	Vibrația inelului Anhidridă
BDMA	716, 667, 626	Vibrații de deformare înafara planului a =C–H
	2940, 2854, 2763	Vibrații de întindere asimetrică a C–H și vibrații de întindere simetrică a C–H din grupările –CH <sub>3</sub> și –CH <sub>2</sub>
	1495, 1452, 1363	Vibrații de deformare asimetrică a C–H și vibrații de deformare simetrică C–H din grupările –CH <sub>3</sub> și –CH <sub>2</sub>
	1258, 1174, 1146, 1095, 1075, 1025	Vibrațiile legăturii C–N a grupărilor amine
HC	975, 908, 850, 825, 735, 697, 608	Vibrațiile de deformare înafara planului a =C–H
	3344	Vibrația legăturii O–H din gruparea hidroxil
	2924	Vibrația legăturii C–H din gruparea alifatică
	1695	Vibrația legăturii C=O de carbonil, chinonă, ester sau carboxil
	1597	Vibrația legăturii C=C a scheletului aromatic
	1431	Vibrația de deformare a C–H în lignină și carbohidrați
	1205	Vibrația de întindere a C–O a grupărilor carboxil, ester și eter
	1030	Vibrația de întindere a C–O din eter alifatic sau alcool
814	Vibrația de deformare înafara planului a =C–H	

După identificarea grupărilor funcționale din materiile prime, au fost supuse analizei amestecurile proaspăt preparate și materialele compozite, în vederea studierii evoluțiilor spectrelor înainte și după aplicarea procesului de reticulare.



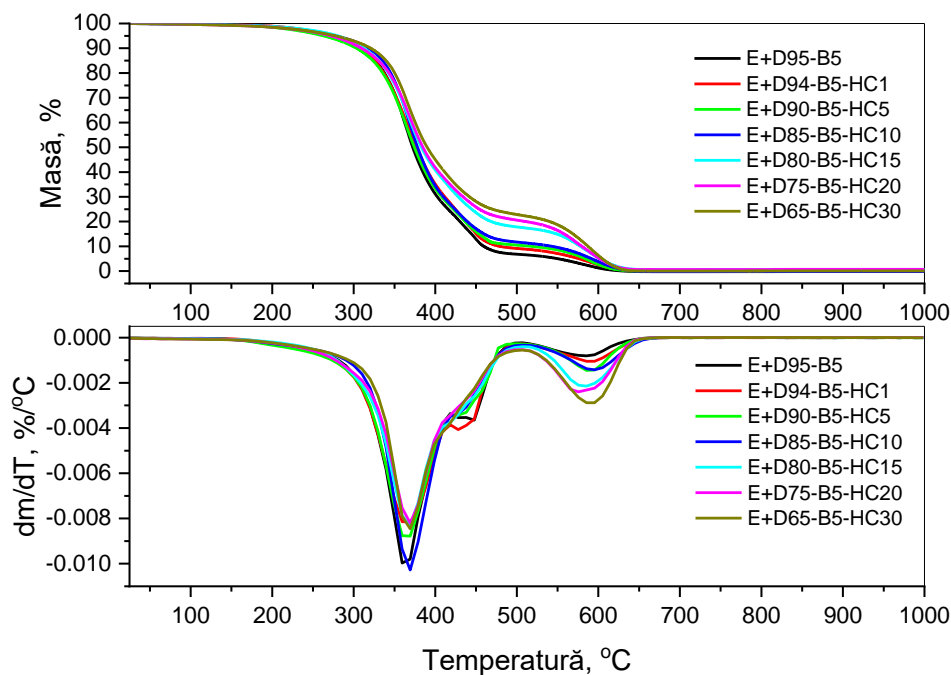
**Figura 7.3:** Spectrele FT-IR ale amestecului proaspăt preparat și a materialelor reticulate

În figura 7.3 picurile de la  $820\text{ cm}^{-1}$  și  $847\text{ cm}^{-1}$  corespunzătoare benzilor gemene de oxiran a legăturii C – O corespunzătoare grupărilor epoxidice nu au mai fost identificate în compozitele reticulate în timp ce s-a observat apariția unui pic de absorbție la  $3467\text{ cm}^{-1}$  atribuit grupărilor hidroxil. Aceste modificări se datorează deschiderii inelului epoxidic din rășină în timpul reacțiilor de întărire. De asemenea, prezența benzii largi și cu o intensitate mică la  $3467\text{ cm}^{-1}$  se poate datora unor posibile modificări în rețeaua de legare a hidrogenului în grupările hidroxil de la HC în prezența rășinii epoxidice, aceasta din urmă putând contribui la deschiderea inelului epoxidic (Supanchaiyamat et al., 2014). În materialele compozite reticulate se poate observa că banda de ester carbonil cu lungimea de undă  $1740\text{ cm}^{-1}$  prezentată în ELO a suferit o deplasare spre stânga la lungimea de undă de  $1732\text{ cm}^{-1}$ , în timp ce grupările carbonil prezentate în DDSA cu picurile corespunzătoare la  $1778\text{ cm}^{-1}$  și  $1861\text{ cm}^{-1}$  au dispărut. Luând în considerare aceste observații, se poate concluziona că grupările carbonil din anhidridă au reacționat cu grupările epoxidice prezentate în ELO. O creștere a intensității benzilor de la  $1732\text{ cm}^{-1}$  și  $1157\text{ cm}^{-1}$  se datorează formării legăturilor esterice (Mertzel & Koenig, 1986). O dispariție a vârfurilor slabe la  $1063\text{ cm}^{-1}$  și  $914\text{ cm}^{-1}$  au fost atribuite deformării inelului anhidridei DDSA.

## 7.2 Proprietăți termice și mecanice ale materialelor compozite

### 7.2.1 Analiza termogravimetrică (TGA)

Din termogramele rezultate în urma analizei TGA se observă că degradările termice ale materialelor biocompozite formate din ELO/DDSA și HC (1 – 30%) decurge în două etape dependente de temperatură.

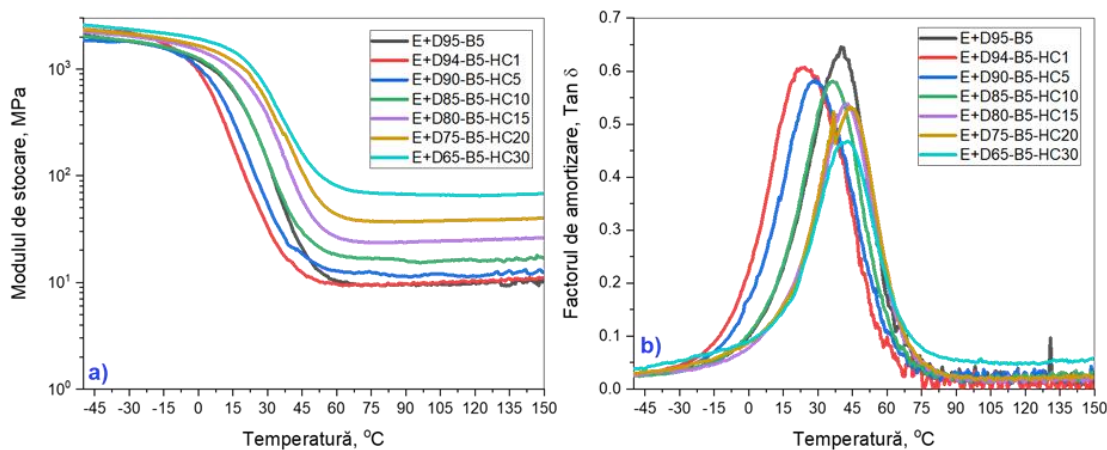


**Figura 7.4:** Curbele TGA și DTG înregistrate la o încălzire cu 10 °C/min între 25 și 1000 °C, în aer, a biocompozitelor pe bază de ELO/DDSA și HC

Prima etapă care este și cea mai proeminentă reprezintă stadiul major de descompunere termică pentru toate materialele compozite, fiind cuprinsă între 260 °C și 500 °C și este asociat fenomenului de termoliză. În această etapă se poate observa că adăugarea materialului de umplură în matricea epoxidică duce la scăderea pierderii de masă a materialelor compozite cu aproximativ 3 – 20%. A doua etapă este caracteristică oxidării termice și carbonizării având loc pe intervalul de temperatură cuprins între 500 °C și 650 °C. S-a observat că descompunerea maximă are loc în jur de 600 °C iar odată cu adăugare de HC în materialul compozit are loc o creștere a procentului de pierdere de masă cu aproximativ 10% față de materialul de referință. Ținând cont de datele obținute se poate afirma că bio-compozitele prezintă o stabilitate termică foarte bună.

### 7.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA)

Analiza mecanică dinamică a materialelor compozite a fost aplicată în vederea studierii comportamentului lor viscoelastic, fiind reprezentat de variația modului de stocare, a modului de pierdere și factorului de amortizare funcție de temperatură.



**Figura 7.5:** Analiza DMA a rășinii și compozitelor acesteia: a) evoluția moduluiui de stocare ( $E'$ ) funcție de temperatură și b) factorul de amortizare ( $\tan \delta$ ) funcție de temperatură

În figura 7.5 este reprezentată variația moduluiui de stocare funcție de temperatură, ceea ce ne indică informații despre rigiditatea materialelor compozite. De asemenea, este reprezentată evoluția celor trei regiuni visco-elastice: regiunea sticloasă, urmată de trecerea de la regiunea sticloasă la cea cauciucosă și a treia regiune fiind caracteristică platoului cauciucos. În regiunea sticloasă, pentru compozitul E+D95-B5 modulul de stocare are o valoare de aproximativ 2.57 GPa. O dată cu adăugarea de 1, 5, 10, 15 și 20 % HC în materialele compozite se observă o scădere a valorii moduluiui de stocare ( $E'$ ) ajungând la aproximativ 1.86 – 2.35 GPa, iar pentru compozitul cu 30% HC a fost sesizată o creștere a valorii  $E'$ , aceasta ajungând la 2.62 GPa. După cum s-a demonstrat anterior prin intermediul studiului de reactivitate (analiza DSC), hidrocarbunele au rol de inițiator de reacție și reactant în mecanismul de copolimerizare pe lângă utilizarea lui ca material de umplură. Astfel, datorită acestui dublu rol al HC, și anume chimic și fizic, diferența asupra comportamentului termomecanic al sistemelor se datorează legăturilor chimice ce s-au format între epoxid, anhidridă și hidrocarbune, generând astfel diferite tipuri de materiale cu rețele polimerice diferite.

Răspunsul elastic al materialelor compozite termorezistente este puternic influențată de adăugarea HC în probe, valoarea acesteia a crescut odată cu creșterea conținutului de material de umplere. Reprezentarea grafică a moduluiui de stocare ne oferă informații despre densitatea de reticulare a materialelor, astfel cu cât este mai mic intervalul de tranziție între regiunea sticloasă și platoul cauciucos, cu atât este mai mare densitatea de reticulare. Din figura 7.5a s-a observat că materialele compozite termorezistente prezintă o tranziție relativ mică între cele 2 regiuni, prezentând astfel o densitate a reticularii relativ crescută. Această ipoteză ne confirmă din nou faptul că, materialul de umplură HC contribuie în mecanismul de reticulare, ducând astfel la formarea unor rețele polimerice mai compacte.

**Tabel 7.5:** Proprietățile fizice și mecanice ale biocompozitelor obținute

Probă	Test de duritate (SD)	Densitate, g/cm <sup>3</sup>	T <sub>g</sub> (DSC), °C	tan δ, °C	tan δ intensitate pic	v, mmol/cm <sup>3</sup>
E+D95-BD5	63	0.95	45	42	0.63	0.93
E+D94-BD5-HC1	65	1.26	43	24	0.61	1.14
E+D90-BD5-HC5	75	1.13	31	29	0.58	1.11
E+D85-BD5-HC10	80	1.14	37	36	0.58	1.03
E+D80-BD5-HC15	81	1.17	35	43	0.54	0.88
E+D75-BD5-HC20	85	1.12	37	45	0.53	0.23
E+D65-BD5-HC30	84	1.05	33	43	0.47	0.22

### 7.2.3 Densitatea materialelor compozite

Pentru materialelor compozite termorezistente cu și fără HC au fost calculate densitățile iar valorile obținute au fost trecute în tabelul 7.5. Putem observa că prezența a 1% HC duce la o creștere a densității comparativ cu materialul de referință. Din alt punct de vedere s-a constatat că odată cu creșterea conținutului de HC după 15% densitatea materialelor compozite scade. Aceasta se datorează faptului că pulberea de HC este foarte ușoară și odată cu creșterea masei, aceasta va ocupa un volum mai mare în materialul compozit final.

### 7.2.4 Duritatea materialelor compozite

În vederea determinării durității materialelor compozite a fost aplicat testul de duritate Shore D. După cum se poate observa din tabelul 7.5, duritatea materialului de referință este de 63 grade SD. Pe măsură ce conținutul de HC crește în compozite s-a evidențiat și o creștere a durității probelor de la 65 grade SD la 84 – 85 grade SD. Conform scalei Shore D, aceste valori sunt incluse în categoria materialelor foarte dure.

## 7.3 Proprietăți morfologice ale materialelor compozite. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Analiza morfologică a evidențiat faptul că matricea epoxidică prezintă o suprafață netedă și uniformă. S-a remarcat că particulele de HC sunt distribuite uniform pe volumul rășinii, iar compozitele prezintă o bună integrare a particulelor de HC în matricea epoxidică. Suprafața HC este foarte bine acoperită de rășina epoxidică, iar lipsa golurilor la interfața dintre HC și rășină indică o bună compatibilitate între matricea polimerică și HC. Astfel, în urma aderării rășinii în porii HC se produce formarea unor legături fizico-mecanice între acestea. Prezența unor micro fisuri pe suprafața materialelor se poate datora procesului de formulare sau metodei de prelevare a probelor analizate.

#### **7.4 Teste de absorbție a apei**

În vederea identificării capacității de absorbție a umidității de către materialele compozite s-a utilizat metoda ASTM D570. Materialele compozite au ajuns la saturație după 14 zile. Pentru materialul compozit compus din ELO și DDSA capacitatea de apă absorbită este de 0.92%. S-a observat că odată cu creșterea conținutului de HC în bio-compozite are loc și creșterea procentului de sorbție a apei, valoarea maximă fiind 1.70% pentru compozitul cu 30% HC.

#### **7.5 Studiul de stabilitate în solvenți**

Pentru studiul de stabilitate a materialelor compozite au fost utilizați mai multe tipuri de solvenți: MeOH, Ac, T, DMF, DMSO, AcN, CHCl<sub>3</sub>, asigurându-se astfel acoperirea cu o gamă largă de reactivi polari sau nepolari. După 14 zile de imersie a materialelor compozite în metanol, dimetilsulfoxid și acetonitril se observă o creștere a capacității de sorbție de solvent odată cu creșterea conținutului de HC. În cazul solvenților MeOH și AcN valoarea maximă de sorbție nu a depășit ± 20% în greutate, iar creșterea conținutului HC nu a influențat considerabil capacitatea de absorbție a materialelor compozite. De asemenea, în cazul MeOH s-a observat o tendință ușoară de colorare a soluțiilor în galben – maro deschis, odată cu creșterea conținutului în HC în bio-compozit se intensifică această colorare. O absorbție mai intensă a fost identificată în cazul testelor în DMSO, unde odată cu creșterea conținutului de HC crește și absorbția în solvent a materialelor compozite, valoarea maximă obținându-se pentru bio-compozitul cu 30% HC, fiind de 53% în greutate. În cazul solvenților Ac, T și DMF s-a observat că bio-compozitele suferă o degradare, parțială sau completă, excepție fiind materialul de referință ELO/DDSA.

### **CAPITOLUL 8: UTILIZAREA HIDROCĂRBUNELUI CA AGENT DE UMLERE ÎN MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE VANILIN DIGLICIDIL ETER ȘI ANHIDRIDĂ DODECENILSUCCINICĂ**

Rășina epoxidică de tipul vanilin diglicidil eter a fost selectată datorită originii naturale ale acesteia, fiind un derivat din vanilină. Compozitele pe bază de vanilin diglicidil eter și anhidridă dodecinil succinică reprezintă o soluție pentru îmbunătățirea profilului ecologic al biocompozitelor. Materialele compozite cu proprietăți fizice, mecanice performante sunt obținute în cazul utilizării nanotuburilor de carbon. Acestea însă provin din surse neregenerabile, motiv pentru care s-a propus utilizarea ca material de umplere hidrocarbunele luând în considerare conținutul ridicat de C, structura și proprietățile ce tind să fie asemănătoare nanotuburilor de carbon (Das et al., 2015).

Fiecărei probe i s-a atribuit un cod care reprezintă compoziția formulării și procentul de masă al componentelor utilizate. „DGEVA+DDSA” reprezintă amestecul de 1:1 dintre vanilin diglicidil eter (DGEVA) și anhidridă dodecinilsuccinică DDSA, cu „2E4M” s-a notat inițiatorul 2-etil-4-metilimidazol (2E4M), iar „HC” reprezintă abrevierea pentru hidrocarbune. Numerele atașate abrevierilor corespund procentului lor de masă; de exemplu, abrevierea „DGEVA+DDSA90-2E4M5-HC5” corespunde formulării care conține 90% amestec DGEVA și DDSA (1:1), 5% 2E4M și 5% HC. Concentrația materialului de umplere HC a fost variată la 5, 10, 15 și 20%.

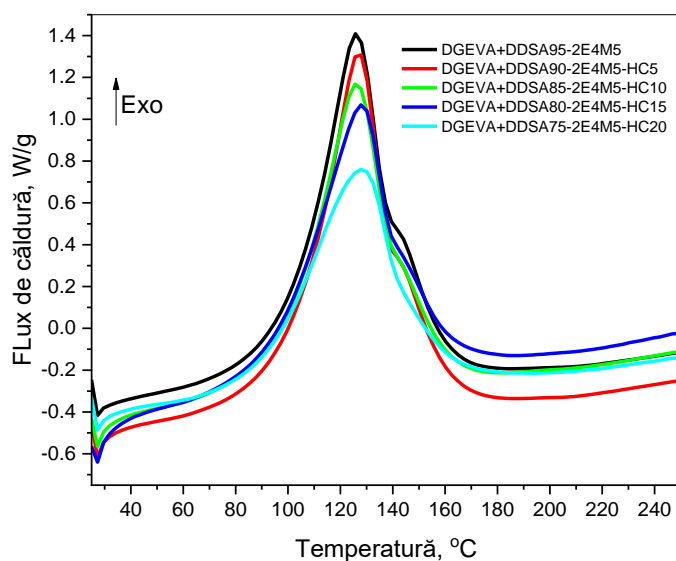
## **8.1 Studiul de reactivitate în prezența hidrocarbunelui.**

### **8.1.1 Analiza DSC**

În vederea identificării parametrilor termodinamici necesari pentru procesul de reticulare a DGEVA cu DDSA în prezența HC, dar și pentru a identifica influența HC asupra reactivității sistemului s-a aplicat analiza de scanare calorimetrică diferențială (DSC).

În figura 8.1 se vede că curbele caracteristice probelor ce conțin HC în amestec au o tendință de deplasare spre dreapta a intervalului de temperatură de reacție. Astfel, începutul reacție de reticulare pentru proba de referință (fără HC), are loc la temperatura de 51 °C, iar pentru probele ce conțin HC temperatura de începere a reacției crește cu 3 – 11 °C. Aceeași tendință de deplasare spre dreapta o prezintă și picul maxim corespunzător temperaturii maxime de reacție, valoarea acestuia variind cu 1 – 2 °C. În schimb, se observă că temperatura de încetare a reacției de reticulare are o tendință de micșorare odată cu creșterea conținutului de HC în amestec, respectiv proba de referință având temperatura finală de reacție de 185 °C, iar pentru amestecul cu 20% HC sfârșitul reacției are loc la 183 °C. În concluzie, adiția hidrocarbunelui în matricea epoxidică formată din DGEVA și DDSA prezintă un efect nesemnificativ asupra procesului de reticulare. Acesta nu prezintă un rol de catalizator în reacție, dar nici nu îngreunează procesul de co-polimerizare a amestecului.





**Figura 8.1:** Curbele DSC în timpul încălzirii cu viteza de 10 °C/min pentru formulările DGEVA+DDSA/2E4M și DGEVA+DDSA/2E4M-HC

### 8.1.2 Spectroscopia de IR cu Transformată Fourier (FT-IR)

În vederea evaluării modificărilor structurale care au avut loc în materialele compozite în timpul reacției de co-polimerizare a DGEVA cu DDSA, materiile prime, amestecurile proaspăt preparate și materialele compozite reticulate au fost supuse analizei FT-IR. Pe baza informațiilor rezultate din spectrele FT-IR ale materiilor prime au fost identificate principalele grupări funcționale (tabelul 8.3).

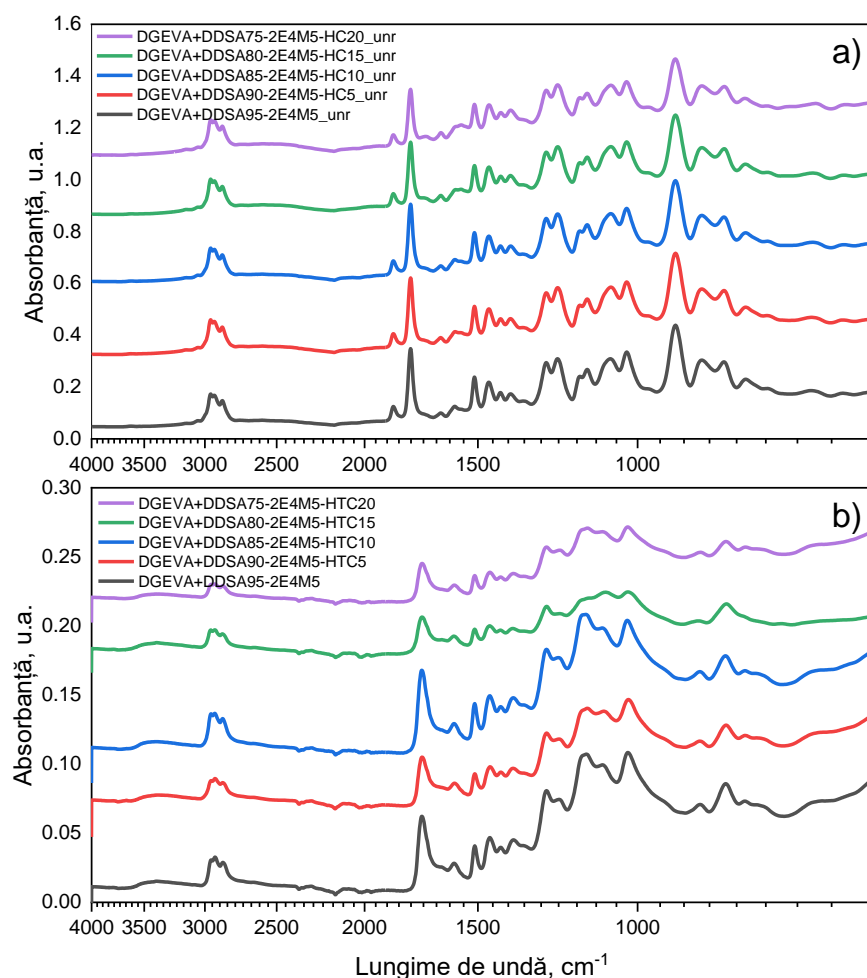
**Tabel 8.3:** Principalele grupări funcționale atribuite materiilor prime utilizate

Compus	Lungime de undă, $\text{cm}^{-1}$	Grupări funcționale
DGEVA	2924, 2835	Vibrații de C-H în gruparea $-\text{CH}_2$
	1595, 1514	Vibrații al legăturii aromatice C=C
	1462	Vibrații în grupările de metilen
	1230	Vibrații de C-O în inelul aromatic
	1030	Vibrații a legăturii de C-O-C în eter
	856	Vibrații de C-O-C în inelul epoxidic
	756	Deformații a legăturii C-H în afara planului
DDSA	2959, 2872	Vibrație de întindere asimetrică a $\text{CH}_2$ și vibrație de întindere simetrică a $\text{CH}_2$
	1861	Vibrație de întindere simetrică a C = O
	1778	Vibrație de întindere asimetrică a C = O
	1460	Vibrație de deformare a $\text{CH}_2$
	1413	Vibrație de deformare asimetrică a $-\text{CH}_3$
	1380	Vibrație de întindere simetrică a $-\text{CH}_3$
	1215	Vibrația legăturii C-O
	1058, 908	Vibrația inelului Anhidridă
	716, 667, 626	Vibrații de deformare înafara planului a =C-H

Compus	Lungime de undă, cm <sup>-1</sup>	Grupări funcționale
2E4M	3100 – 2500	$\nu$ (N-H)
	1581	Vibrații în inelul de imidazol
	1435	$\delta$ (C – N)
	742	Vibrația de deformare în afara planului a =C–H
	638	Deformații în inelul de imidazol
HC	3344	Vibrația legăturii O–H din gruparea hidroxil
	2924	Vibrația legăturii C–H din gruparea alifatică
	1695	Vibrația legăturii C=O de carbonil, chinonă, ester sau carboxil
	1597	Vibrația legăturii C=C a scheletului aromatic
	1431	Vibrația de deformare a C–H în lignină și carbohidrați
	1205	Vibrația de întindere a C–O a grupărilor carboxil, ester și eter
	1030	Vibrația de întindere a C–O din eter alifatic sau alcool
	814	Vibrația de deformare înafara planului a =C–H

În continuare se va face o comparație între spectrele FT-IR ale amestecurilor proaspete și a materialelor compozite reticulate pentru a identifica schimbările ce au avut loc.

Din figura 8.3 se poate observa că picul puternic proeminent din amestecurile ne-reticulate de la lungimea de undă de 908 cm<sup>-1</sup> corespunzătoare grupărilor epoxidice nu au mai fost identificate. Această dispariție se datorează probabil deschiderii inelului epoxidic din rășina de vanilină de către inelul atomul de azot prezent în inelul de imidazol din agentul de întărire (2E4M) (Tan & Chow, 2011). În bio-materialele compozite reticulate se observă dispariția vârfului de absorbție de la lungimea de undă de 1859 cm<sup>-1</sup> prezent în amestecurile proaspete, o scădere a intensității picului de absorbție de la 1227 cm<sup>-1</sup>, iar banda de absorbție de la 1780 cm<sup>-1</sup> suferă o ușoară deplasare spre stânga la lungimea de undă de 1730 cm<sup>-1</sup>, observându-se în același timp o reducere în intensitate a acesteia. Aceste modificări ar putea apărea probabil datorită reacției dintre grupările de carbonil prezente în DDSA cu grupările epoxidice din DGEVA (Mertzel & Koenig, 1986). Apariția brațului larg și cu o intensitate mică pe intervalul lungimii de undă de 3600 – 3300 cm<sup>-1</sup> corespunde probabil modificării în rețeaua de legare a hidrogenului din grupările de hidroxil prezente în hidrocarbune care în cele din urmă ar putea contribui la deschiderea inelului epoxidic din rășina de vanilie (Supanchaiyamat et al., 2014). Lipsa picului de la lungimea de undă de 1072 cm<sup>-1</sup> este probabil caracteristic deformării inelului anhidric din DDSA în timpul procesului de reticulare.



**Figura 8.3:** Spectrele FT-IR ale amestecurilor proaspete și a materialelor compozite reticulate

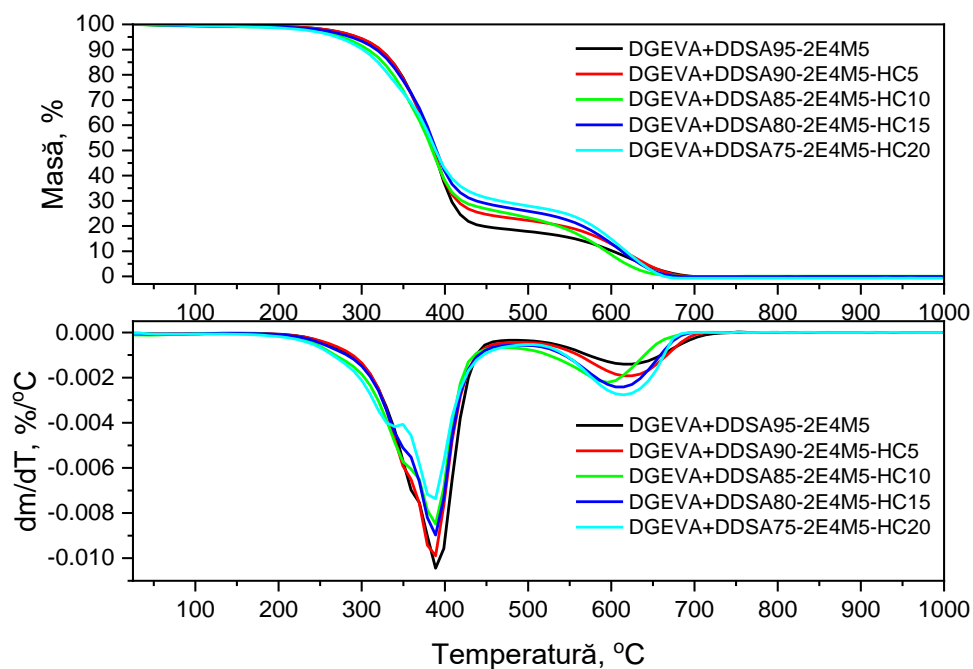
## 8.2 Proprietăți termice și mecanice ale materialelor compozite

### 8.2.1 Analiza termogravimetrică (TGA)

Analiza termogravimetrică (TGA) permite identificarea rezistenței materialelor compozite la influența temperaturii, iar termogramele rezultate sunt reprezentate în figura 8.4.

Se remarcă că degradările termice ce au loc în bio-compozite decurge în două etape majore ce sunt dependente de temperatură. Prima etapă, care de fapt reprezintă și cea mai mare degradarea a materialelor începe la 250 °C și se termină la 450 °C. În această etapă se observă că materialul de umplere asigură o rezistență mai bună la temperatură, rezultând astfel o scădere a procentului de degradare a materialului compozit cu 5 – 20%. A doua etapă atribuită oxidării termine și carbonizării are loc pe intervalul de temperatură de 500 – 680 °C. Comparativ cu prima etapă, de această dată odată cu creșterea conținutului de hidrocarbune în matricea epoxidică are loc o creștere a procentului de degradare cu aproximativ 5% față de rășina de referință (fără HC). Astfel din termogramele

rezultate se poate afirma că materialele compozite prezintă o stabilitate termică foarte bună, iar adăugarea de HC în amestec îmbunătățește rezistența la încălzire pe intervalul de temperatură 300 – 450 °C.



**Figura 8.4:1** Curbele TGA și DTG pentru biocompozitele obținute

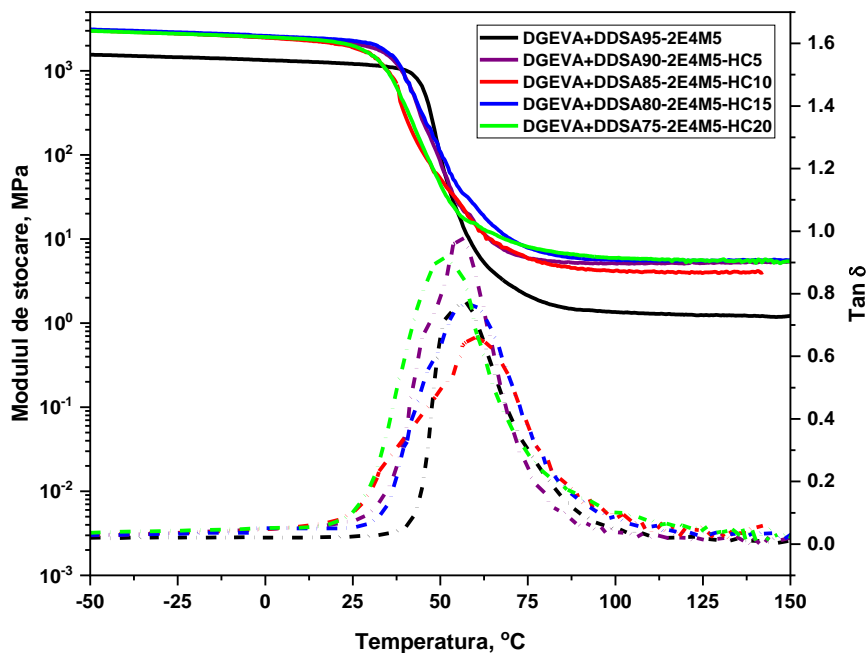
### 8.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA)

Analiza mecanică dinamică permite evaluarea influenței adăugării hidrocarburului în concentrații diferite asupra comportamentului viscoelastic și a proprietăților termomecanice al materialelor compozite dezvoltate pe bază de rășină epoxidică și anhidridă.

Din figura 8.5 s-a remarcat că adăugarea HC duce la o creștere a modulului de stocare ( $E'$ ) a compozitelor în regiunea sticloasă. Astfel valoarea acestuia a crescut de la 1.56 GPa pentru rășina de referință (fără HC) până la 3 – 3.1 GPa pentru materialele compozite cu 15% HC. Un comportament similar a fost identificat și în regiunea cauciucosă unde se observă o creștere de la 1.22 MPa pentru rășina DGEVA/DDSA la 4.5 – 5.6 MPa pentru compozitele DGEVA/DDSA-HC, valoarea cea mai mare fiind caracteristică materialului cu 15% HC.

Factorul de amortizare ( $\tan \delta$ ) reprezintă raportul dintre modulul de pierdere ( $E''$ ) și modulul de stocare ( $E'$ ). Factorul  $\tan \delta$  caracterizează mișcarea lanțului principal din rețeaua polimerică și este asociat cu tranziția sticloasă macroscopică a materialelor compozite. În figura 8.5 se observă că factorul de amortizare apare sub forma unor picuri bine definite. Temperatura ( $T_{\text{onset}}$ ) la care are loc începutul formării picului  $\tan \delta$  pentru materialul de referință este de 35 °C. Adăugarea materialului de umplutură HC deplasează ușor mai spre stânga (la temperaturi mai scăzute) începutul formării picului  $\tan \delta$ , oscilând între 24 – 26 °C. De asemenea, s-a remarcat că în zona de revenire la forma

liniară a  $\tan \delta$ , temperatura ( $T_{end}$ ) scade lent de la 105 °C (rășina DGEVA/DDSA) la 100 °C pentru compozitele cu 5 și 10 % HC, iar pentru concentrațiile 15% și 20% temperatura crește treptat la 110 – 115 °C. Temperatura la care se atinge valoarea maximă a  $\tan \delta$  suferă mici modificări în urma adității HC, valoarea cea mai mare obținându-se pentru 10% HC unde  $\tan \delta = 61$  °C , în timp ce pentru materialul pe bază de DGEVA/DDSA  $\tan \delta = 56$  °C. Luând în considerare aceste aspecte, se poate afirma că aditia HC nu induce modificări semnificative, păstrând proprietățile termomecanice similare cu cele ale polimerului de referință DGEVA/DDSA



**Figura 8.5:** Analiza DMA ale materialelor compozite pe bază de DGEVA/DDSA și HC

**Tabel 8.5:** Proprietăți termomecanice pentru materialele compozite pe bază de DGEVA/DDSA și HC

Probă	Test de duritate (SD)	Densitate, g/cm <sup>3</sup>	$E'$ la 25 °C, MPa	$E'$ la 150 °C, MPa	$T_a$ ( $\tan \delta$ interval pic), °C	$\tan \delta$ – intensitate pic
DGEVA+DDSA95-2E4M5	85	0.99	1.56	1.22	56 (35 – 105)	0.77
DGEVA+DDSA90-2E4M5-HC5	86	1.02	3.06	5.37	56 (25 – 100)	0.98
DGEVA+DDSA85-2E4M5-HC10	88	1.06	3.03	4.04	61 (24 – 105)	0.66
DGEVA+DDSA80-2E4M5-HC15	89	1.07	3.12	5.65	59 (26 – 108)	0.77
DGEVA+DDSA75-2E4M5-HC20	91	1.08	3.00	5.63	50 (24 – 110)	0.92

### **8.2.3 Densitatea materialelor compozite**

Pentru bio-materialele compozite au fost calculate densitățile, iar valorile au fost trecute în tabelul 8.5. Din datele rezultate se observă că adiția hidrocarbunelui duce la o creștere a densității comparativ cu polimerul de referință DGEVA/DDSA. De asemenea se remarcă că odată cu creșterea conținutului de HC în compozite are loc o creștere a densității acestora, de la 1.02 g/cm<sup>3</sup> la 1.08 g/cm<sup>3</sup>.

### **8.2.4 Duritatea materialelor compozite**

În vederea determinării durității materialelor a fost aplicat testul de duritate Shore D. După cum se observă în tabelul 8.5, duritatea materialelor este cuprinsă în intervalul 85 – 88 grade SD, care conform scalei Shore D sunt incluse în categoria materialelor foarte dure. Se remarcă că odată cu creșterea conținutului de HC se produce creșterea durității compozitelor.

### **8.3 Proprietăți morfologice ale materialelor compozite. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)**

Analiza SEM a arătat că matricea materialelor compozite prezintă o suprafață netedă, omogenă, fără fisuri sau goluri. Materialul de umplere HC este distribuit uniform pe tot volumul matricei și fără prezența aglomerărilor. Particulele de hidrocarbune sunt încorporate în matricea epoxidică ceea ce denotă o bună compatibilitate între materialul de umplere și matricea polimerică. La interfața dintre matrice și materialul de umplură s-a identificat lipsa golurilor și o acoperire completă a particulelor de HC cu rășină epoxidică. Aceste caracteristici confirmă o foarte bună adeziune și compatibilitate între materialul de umplere HC cu matricea DGEVA/DDSA, oferind astfel o legătură puternică la interfața dintre aceste componente.

### **8.4 Reciclarea mecanică și chimică**

În vederea reciclării materialelor compozite dezvoltate s-au testat 3 metode: 1 metodă termomecanică și 2 metode chimice.

Pentru reciclarea termomecanică, rășinii de referință (fără HC) măcinată a fost încălzit la 180 °C timp de 3 ore sub o presiune de 3 tone. Pentru materialele compozite DGEVA/DDSA-HC parametrii necesari reprocessării au fost mai mici, valoarea acestora scăzând odată cu creșterea concentrației de HC. Materialele compozite cu 5% HC au fost reprocessate mecanic la 180 °C timp de 2 ore sub o presiune de 2 tone, pentru 10% HC s-au utilizat parametrii de reprocessare: 170 °C, 2 ore, presiune 2 tone, iar pentru sistemele cu 15% și 20% HC parametrii de reprocessare au fost: 170 °C, 1.5 ore, presiune 1 tonă. Se poate presupune că odată cu creșterea concentrației de HC în materialul compozit sunt disponibile mai multe grupări funcționale specifice structurii lignocelulozice ce pot

contribui la formarea de noi legături chimice și dezvoltarea rețelei polimerice, asigurându-se astfel reformarea și remodelarea materialelor compozite.

În cazul primului proces chimic, materialul de referință (fără HC) a fost descompus complet după 12h de imersie în soluție apoasă de NaOH 1N la 80 °C. Adiția de hidrocarbune a dus la scăderea timpului necesar descompunerii complete a compozitelor. Probele cu 5% HC au prezentat un timp înjumătățit de descompunere (6 ore) iar creșterea la 20% HC a dus la o descompunere completă în 2.5 ore.

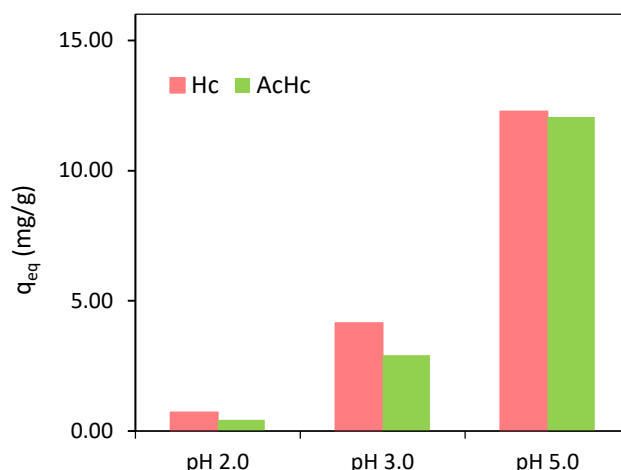
Pentru a accelera procesul de descompunere a materialelor compozite, s-a propus un al doilea proces chimic folosindu-se un amestec format din etilen glicol cu rol de solvent și TBD cu rol de catalizator în reacția de transesterificare sub presiune normală la temperatura de 170 °C. În urma experimentelor de laborator s-a identificat că materialul de referință (fără HC) a fost complet descompus după 2 ore, în timp ce compozitele cu HC după 1 oră prezentau porțiuni fragmentate. După finalizarea ambelor procese chimice de reciclare s-a remarcat că materialul de umplutură are tendința să sedimenteze. Prin aplicarea unui proces de filtrare, HC poate fi recuperat și reutilizat în formularea unor compozite noi. Rășina epoxidică poate fi recuperată prin evaporarea solvenților și reutilizată în conceperea unor noi materiale compozite. Adiția de HC în materialele compozite pe bază de rășină epoxidică reduce considerabil parametrii necesari pentru reciclarea chimică a acestora.

## **CAPITOLUL 9: UTILIZAREA HIDROCĂRBUNELUI ÎN PROCESE DE BIOREMEDIERE**

În vederea evaluării capacității de adsorbție a ionilor metalici de Pb(II) de către hidrocarbune (HC) și hidrocarbune activat (AcHC) obținute din coaja de molid s-a realizat un studiu preliminar de dozare a adsorbantului și s-a analizat influența pH-ului asupra procesului de biosorbție. După această etapă s-a dezvoltat studiul cinetic și de echilibru pentru procesul de biosorbție studiat precum și evaluarea modelului matematic care descrie cel mai bine procesul.

### **9.1 Influența pH-ului**

Factorul care are cea mai mare influență asupra procesului de biosorbție a metalelor grele este pH-ul (Ungureanu et al., 2022). În acest studiu, experimentele de biosorbție au fost realizate la un pH acid cuprins între  $(2 - 5) \pm 0.5$  utilizând ca biosorbent hidrocarbune (HC) și hidrocarbune activat (AcHC) rezultate din procesul de hidrotermoliză a cojii de molid în vederea îndepărtării ionilor de Pb(II) din soluții apoase.

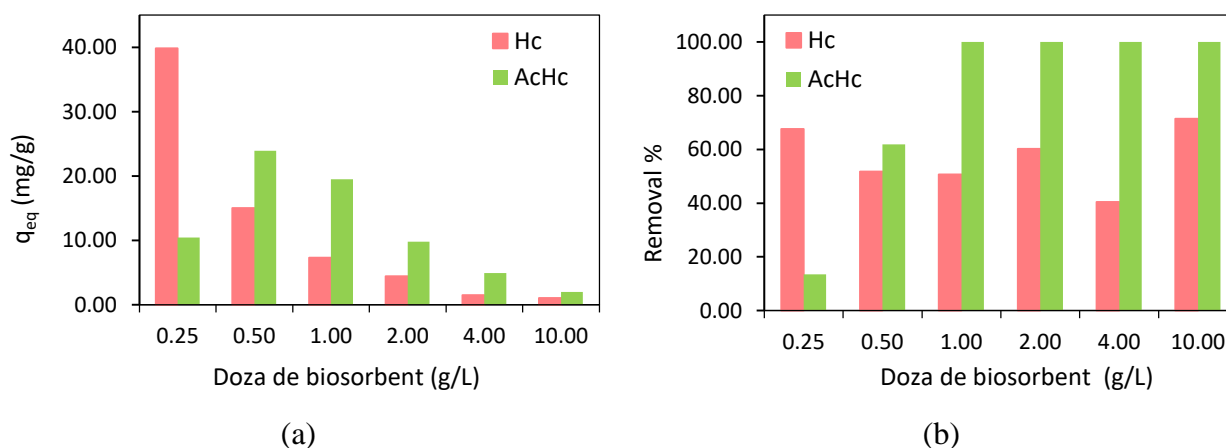


**Figura 9.1:** Capacitatea maximă de biosorbție a ionilor de Pb(II) în funcție de pH

După cum se poate observa din figura 9.1 biosorbția cea mai mare a ionilor de Pb(II) a avut loc pH = 5.0, unde HC și AcHC au adsorbit aproximativ 12 mg/g, ceea ce reprezintă îndepărtarea a aproximativ 33% din cantitatea de Pb(II) prezentă în soluție.

## 9.2 Studiul de dozare a adsorbentului

În vederea determinării cantității optime de material sorbant necesar pentru îndepărtarea ionilor de Pb (II) din apele reziduale, s-au realizat o serie de experimente de sorbție în care concentrația poluantului a fost variată de la 0.25 g/l până la 10.00 g/l, iar rezultate obținute sunt prezentate în figura 9.2.



**Figura 9.2:** Cantitatea adsorbită (a) și eficiența de îndepărtare (b) de către Hc și AcHc la diferite concentrații de adsorbant,  $C_0=20$  mg/L Pb(II), pH=5±0,5, T=23±1 ° C, timp de contact 4h

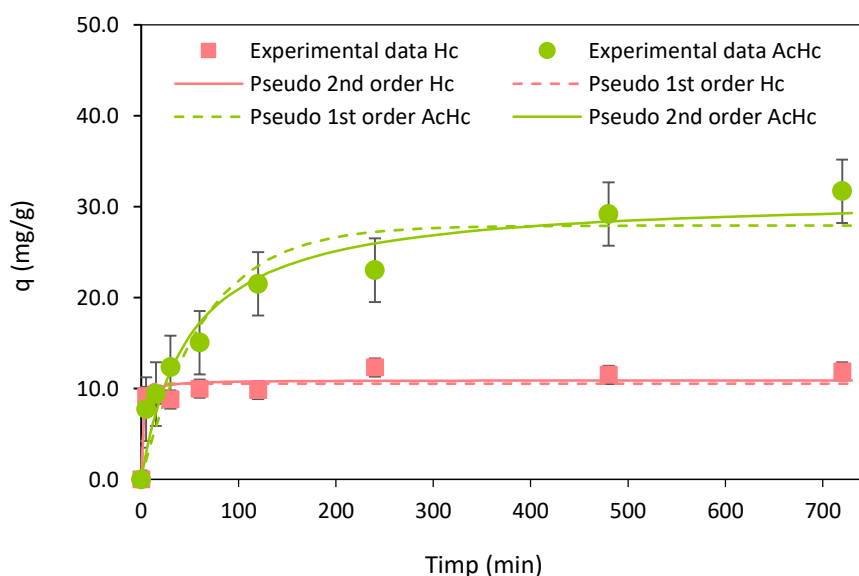
Din figura 9.2 (a) se observă că îndepărtarea cea mai eficientă al ionilor de Pb(II) în cazul biosorbentului HC a fost pentru concentrația de 0.25 mg/L, iar pentru biosorbentul AcHC s-au obținut rezultate mai bune pentru concentrația acestuia de 0.5 mg/L. Se poate remarca faptul că, creșterea dozei de biosorbent conduce la eficiențe de îndepărtare a plumbului de până la 100% (figura 9.2 –



(b)), dar în același timp ca urmare a inhibării procesului de sorbție a ionilor de Pb(II) datorate suprasaturației cu biosorbant are loc o scădere a cantității adsorbite de plumb. Luând în considerare eficiența de îndepărtare a ionilor de Pb(II) și a cantității adsorbite, în continuare pentru realizarea studiului de cinetica și a studiul de echilibru se va utiliza concentrația biosorbentului de 0.5 g/L.

#### 9.4 Cinetica biosorbției

Studiul cinetic s-a realizat la  $23 \pm 1$  °C la  $\text{pH} = 5 \pm 0.5$  pentru o concentrație inițială a soluției de plumb de 20 ppm, iar doza de biosorbent a fost de 0.5 g/L. Din figura 9.4 se observă că în cazul biosorbentului HC, biosorbția ionilor de plumb ajunge la echilibru într-un timp scurt, după aproximativ 60 min, iar după 12 ore de contact procesul de biosorbție evoluează foarte lent iar concentrația ionilor de plumb reținuți a crescut cu doar 2 mg/g. Pentru biosorbentul AcHC s-a observat că reținerea ionilor de plumb poate fi împărțită în 2 etape: prima etapă, în primele 2 ore de contact unde, are loc o biosorbție de 21.53% a ionilor de Pb(II), aceasta fiind de 2 ori mai mare decât concentrația maximă adsorbită de HC și a doua etapă unde adsorbția devine mai lentă și atinge echilibrului de sorbție după 8 ore de contact.



**Figura 9.4:** Curbele de cinetică pentru biosorbția Pb (II) pe Hc și AcHc la  $C_0=20$  mg/L Pb(II),  $C_s=0,5$  g/L dozare de biochar,  $T=23\pm 1$  °C: date experimentale și modelele matematice pseudo – ordin I și pseudo – ordin II

Pentru prelucrarea matematică a datelor experimentale s-a utilizat modelele Langergren (1898), modelul de pseudo – ordin I și modelul de pseudo – ordin II (Ho et al., 1996), în care datele experimentale au fost ajustate prin regresie neliniară pentru o precizie mai mare a rezultatelor obținute, utilizând programul CurveExpert.

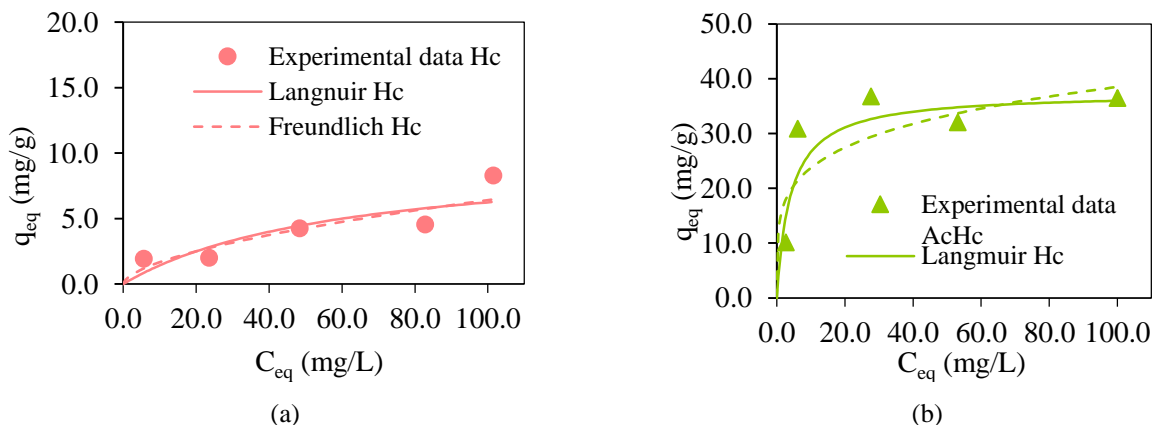
**Tabelul 9.1:** Parametrii determinați pentru modelul cinetic de pseudo-ordin I și pseudo-ordin II

<i>Pseudo-ordin I</i>					
	$C_{in}$ (mg/L)	$k_1$ (1/min)	$q_{eq}$ (mg/g)	R	SE model
HC	20	0.399±0.18	10.54±0.48	0.95	1.26
AcHC	20	0.015±0.004	27.93±2.15	0.95	3.59
<i>Pseudo-ordin II</i>					
	$C_{in}$ (mg/L)	$k_2 \cdot 10^3$ (g/(mg·min))	$q_{eq}$ (mg/g)	R	SE model
HC	20	0.06115±0.03	10.92±0.49	0.96	1.09
AcHC	20	0.00066±0.0002	31.25±2.19	0.97	2.63

După cum se poate observa din tabelul 9.1, pentru modelul pseudo-ordin I cât și modelul pseudo-ordin II nu au fost identificate diferențe majore comparativ cu rezultatele experimentale. Modelul pseudo-ordin II oferă o potrivire ușor mai bună, având valori ale erorilor standard mai mici, cu valori estimate ale capacităților de adsorbție la echilibru ( $q_e$ ) apropiate de cele obținute experimental și un coeficient de corelație (R) mai bun.

### 9.5 Studiu de echilibru

Studiul de echilibru pentru adsorbția ionilor de Pb(II) de către HC și AcHC obținuți prin procesul de hidrotermoliză a cojii de molid s-a realizat în flacoane Erlenmayer la temperatura de  $23 \pm 1$  °C, la  $pH = 5 \pm 0.5$  utilizând 0.5 g/L de biosorbent, iar concentrația soluțiilor de plumb analizate au fost 7.5, 20, 50, 70 și 100 mg/L. Ținând cont de rezultatele obținute în urma derulării studiului cinetic, timpul de contact utilizat a fost de 8 ore, considerat suficient pentru a asigura atingerea punctului de echilibru pentru fiecare concentrație a poluantului analizată. Pentru a evalua distribuția ionilor de plumb pe suprafața biosorbenților și capacitatea de biosorbție a acestora s-au folosit modelul matematic Langmuir și modelul Freundlich.



**Figura 9.5:** Izotermele de echilibru pentru biosorbția ionilor de Pb(II) utilizând a) HC și b) AcHC

**Tabel 9.2:** Parametrii rezultați din aplicarea modelelor de echilibru Langmuir și Freundlich

<b>Model matematic Langmuir</b>				
	<b>Q<sub>m</sub> (mg/g)</b>	<b>K<sub>L</sub> (L/mg)</b>	<b>R</b>	<b>SE</b>
HC	9.989 ± 0.0001	0.01667 ± 0.0001	0.999	0.004
AcHC	37.455 ± 0.001	0.24496 ± 0.0003	0.999	0.001
<b>Model matematic Freundlich</b>				
	<b>n</b>	<b>K<sub>F</sub> (mg/g/(mg/L)<sup>-1/n</sup>)</b>	<b>R</b>	<b>SE</b>
HC	1.70 ± 0.2	0.43 ± 0.09	0.988	0.27
AcHC	4.76 ± 0.97	14.62 ± 2.36	0.912	3.14

După cum se poate observa din datele prezentate în tabelul 9.2, atât modelul Langmuir cât și modelul Freundlich descriu bine datele de echilibru, toate valorile R calculate fiind de cel puțin 0.91. Modelul Langmuir prezintă o modelare matematică mai potrivită procesului studiat, cu valori mai bune pentru coeficientul de corelare și erori standard mai mici. De asemenea, acesta a arătat că, nivelul capacității maxime de biosorbție a ionilor de Pb(II) pentru hidrocarbune este de aproximativ 10 mg/g în timp ce pentru hidrocarbunele activat este de aproximativ 38 mg/g.

## **CAPITOLUL 10: RE-UTILIZAREA FRAȚIEI LICHIDE CU ROL DE SOLVENT ÎN PROCESUL DE HIDROTERMOLIZĂ A COJII DE MOLID**

Pentru a putea considera procesul de hidrotermoliză a cojii de molid un proces sustenabil cu zero deșeuri, s-a propus recircularea apelor de proces cu rol de mediu de reacție în procesul HTC. Numărul de cicluri de recirculare a fost stabilit considerând datele din literatura de specialitate dar și pe baza unor teste preliminare. Astfel, au fost considerate 4 etape de recirculare.

Procesul de hidrotermoliză a cojii de molid și ciclurile de reutilizare a fracțiilor lichide s-au realizat la 280 °C timp de 1 oră cu un raport solid/lichid de 1/5. La începutul fiecărui proces de recirculare cantitatea de fracție apoasă rezultată din procesul anterior este ajustată cu apele de spălare rezultate din același proces în vederea respectării raportului solid-lichid de 1/5.

Fracția apoasă rezultată în urma procesului inițial de hidrotermoliză prezintă un caracter acid, având un pH în jur de 3.9. Odată cu creșterea numărului de recirculări ale fracției apoase are loc o creștere a conținutului total de polifenoli atât în fracția apoasă (de la 10.51 mg GAE/g coajă de molid la 15.52 mg GAE/g coajă de molid) cât și în apele de spălare (de la 10.06 mg GAE/g coajă de molid la 13.41 mg GAE/g coajă de molid). Pentru conținutul de zaharuri reducătoare efectul a fost opus, înregistrându-se o scădere a conținutului, unde pentru faza lichidă conținutul total de carbohidrați a scăzut de la 2.29 mg extract/g coajă la 0.83 mg extract/g coajă, iar pentru apa de spălare de la 0.57 mg extract/g coajă la 0.20 mg extract/g coajă.

## CONCLUZII GENERALE

Biomasa lignocelulozică reprezentată de coaja de molid este considerată un deșeu în industria de prelucrare a lemnului cât și în industria forestieră. În Europa deșeurile provenite din coaja de molid și pin sunt de aproximativ 36,2 milioane de m<sup>3</sup> pe an motiv pentru care această bioasă prezintă un interes major de valorificare pentru obținerea unor produse cu valoare adăugată.

Analiza preliminară și cea elementală au arătat că coaja de molid prezintă o umiditate de 8.35 % și un conținut de cenușă de 2.17%. Biomasa este caracterizată printr-un conținut ridicat de C – 58.26%, O – 33.15% și H – 5.84%, și cantități mici de microelemente precum: Ca, K, Mg, S, P, Cl, Si, Zn, Cu, Mn, Al. Biomasa lignocelulozică este formată majoritar din trei compuși principali: hemiceluloze (15.42%), celuloză (31.27%) și lignică (40.48%).

În vederea valorificării biomasei vegetale s-a propus un proces de conversie termochimică prin hidrotermoliză având scopul principal de obținere de fracție solidă (hidrocărbune HC)

Procesul de hidrotermoliză a fost studiat din perspectiva a trei parametri de proces și anume: temperatura, raportul solid/lichid și timpul de conversie. Prelucrarea statistică a datelor experimentale prin intermediul analizei varianței (testul ANOVA) și metodei suprafeței de răspuns (MSR) a evidențiat că parametrii optimi de operare în vederea obținerii unui grad de conversie ridicat în condiții de operare sigure sunt: temperatură – 280 °C, timp – 1h, raport solid/lichid – 1/5. Temperatura este parametrul cu cel mai mare impact asupra gradului de conversie a cojii de molid.

În urma procesului de hidrotermoliză au rezultat două faze: fracția solidă HC și fracția apoasă (apa de proces și apele de spălare) care ulterior au fost caracterizate și propuse diverse direcții de valorificare.

Caracterizarea fizico-chimică a hidrocărbunelui a evidențiat o scădere a umidității și a conținutului de cenușă comparativ cu biomasa inițială, obținându-se valori cuprinse între 1.98 – 3.59 % pentru umiditate și 0.66 – 1.86 % pentru conținutul de cenușă. Hidrocărbunii sunt formați majoritar din lignină (38.46 – 40.10 %) și celuloză (2.50 – 25.70 %). Odată cu creșterea temperaturii de conversie s-a identificat o îmbunătățire a degradării compușilor principali. De asemenea, temperatura mai ridicată duce la creșterea conținutului de carbon și scăderea conținutului de oxigen și hidrogen în HC.

Metodele de analiză în vederea caracterizării termice, morfologice și structurale a hidrocărbunelui a evidențiat că acesta prezintă o porozitate îmbunătățită, o rezistență termică crescută și prezența unor grupări funcționale diverse. Activarea cu abur duce la o îmbunătățire porozității hidrocărbunelui, creșterea suprafeței specifice și apariției microporilor în structură.

Fracția lichidă formată din apa de proces și apele de spălare rezultate în urma spălării succesive a hidrocarburului un caracter acid, cu un conținut semnificativ de polifenoli (10 – 12 mg GAE/g coajă de molid) și carbohidrați (2 – 5 mg/g coajă de molid).

Pentru HC obținut în procesul de HTC au fost propuse două direcții de valorificare în vederea creșterii valorii acestuia: material de umplere în bio-compozite și biosorbent pentru poluanții din ape reziduale.

Pentru prima direcție, trei sisteme diferite de materiale compozite au fost concepute, obținute și caracterizate din punct de vedere fizic, chimic, termic, mecanic, morfologic și structural.

HC utilizat în design-ul compozitelor pe bază de rezorcinol diglicidil eter a dus la obținerea unor compozite cu o stabilitate termică foarte bună, o îmbunătățire a proprietăților termomecanice, incluse în categoria materialelor foarte dure. De asemenea, s-a evidențiat că hidrocarbunele a avut rol de catalizator în reacția de reticulare și rol de liant prin încorporarea în porii săi a rășinei RDGE, iar prezența grupărilor funcționale au contribuit la deschiderea inelului epoxidic specific RDGE.

Sistemul dezvoltat pe bază de ulei de in epoxidat (ELO) și anhidridă dodecenilsuccinică (DDSA) și hidrocarbune cu rol de material de umplere a prezentat proprietăți mecanice performante: duritate mare și o îmbunătățire a plasticității bio-compozitelor., HC a prezentat rol de catalizator ducând la scăderea intervalului de temperatură necesar reacției de reticulare a ELO cu DDSA în prezența agentului de întărire BDMA și o bună compatibilitate între matricea polimerică și materialul de umplere formându-se o legătură puternică la interfața dintre acestea.

În cazul celui de al treilea sistem dezvoltat pe bază de vanilin diglicidil eter și anhidridă dodecenilsuccinică, hidrocarbunele nu a avut rol de catalizator în reacția de reticulare, prezentând un efect nesemnificativ. Nu îmbunătățește proprietățile termo-mecanice ale bio-compozitelor dar păstrează caracteristicile compozitului de referință DGEVA/DDSA. Cu toate acestea, se consideră că prezența grupărilor funcționale din HC contribuie la deschiderea inelului epoxidic din DGEVA iar adiția HC a dus la o îmbunătățire considerabilă a capacității de reciclare mecanică și chimică, ceea ce face ca HC să fie un material de umplere competitiv și de interes major.

Biocompozitele pe bază de RDGE, ELO/DDSA, DGEVA/DDSA și HC datorită proprietăților performante prezintă aplicabilitate în industria aeronautică (aripi, elice), construcției civile (plăci, rezervoare, conducte, etc), electrice și electronice (izolatori pentru liniile electrice).

Datorită morfologiei și structurii, a porozității și suprafeței specifice de 13 m<sup>2</sup>/g (HC) și 748 m<sup>2</sup>/g (AcHC) dar și a prezenței grupărilor funcționale de tipul hidroxil și carboxilice la suprafață se poate considera că HC și AcHC pot fi potențiali biosorbenți pentru poluanții prezenți în apele reziduale. Pentru evidențierea acestui potențial s-a realizat un studiu de biosorbție a ionilor de (Pb) din soluții apoase prin intermediul biosorbentilor HC și AcHC. Modelarea matematică a rezultatele

experimentale utilizând modelul Langmuir a confirmat capacitatea bună de sorbție a ionilor de Pb (II), unde HC a reținut 10 mg/g iar AcHC a reținut 38 mg/g (pH=5 ± 0.5, 23 ± 1 °C, 0.5 g/L biosorbent).

Fracția apoasă formată din apa de proces și apele de spălare reprezintă o sursă valoroasă ca mediu de reacție în alte procese de hidrotermoliză. Recircularea de 4 ori a fazei lichide în procesul HTC a cojii de molid a dus la creșterea compușilor polifenolici de la 10.51 mg GAE/g coajă de molid la 15.52 mg GAE/g coajă de molid și la o scădere în carbohidrați de la 2.29 mg extract/g coajă la 0.83 mg extract/g coajă.

În concluzie, rezultatele prezentate în cadrul tezei de doctorat, evidențiază contribuția semnificativă la valorificarea deșeurilor vegetale rezultate din industria forestieră prin metoda de conversie hidrotermică generându-se bioproduse cu valoare adăugată. Mai mult, teza de doctorat poate reprezenta un punct de plecare pentru scalarea la nivel industrial a procesului de hidrotermoliză, oferind informații utile, practice și valoroase în acest sens. Proprietățile fizice, chimice, termice, mecanice, morfologice și structurale competitive ale bioproduselor: hidrocarbune și fracție apoasă deschid noi oportunități de aplicații inovative și eficiente în diverse domenii.

## ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

### Lucrări științifice publicate în reviste cotate ISI (Web of Science cu factor de impact):

- **Iuliana Bejenari**, Roxana Dinu, Sara Montes, Irina Volf, Alice Mija (2021). Hydrothermal Carbon as Reactive Fillers to Produce Sustainable Biocomposites with Aromatic Bio-Based Epoxy Resins. *Polymers*. <https://doi.org/10.3390/polym13020240> (IF: 5,0)
- Roxana Dinu, **Iuliana Bejenari**, , Irina Volf, Alice Mija (2021). Vegetable Oil-Based Resins Reinforced with Spruce Bark Powder and with Its Hydrochar Lignocellulosic Biomass. *Applied Sciences*, 11(22). <https://doi.org/10.3390/app112210649> (IF: 2,7)
- **Iuliana Bejenari**, Gabriela Hristea, Constantin Cărașu, Alice Mija, Irina Volf (2022). A Sustainable Approach on Spruce Bark Waste Valorization through Hydrothermal Conversion. *Processes*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/pr10010111> (IF: 3,5)
- Gabriela Ungureanu, **Iuliana Bejenari**, Gabriela Hristea, Irina Volf (2022). Carbonaceous Materials from Forest Waste Conversion and Their Corresponding Hazardous Pollutants Remediation Performance. *Forests*, 13(12). <https://doi.org/10.3390/f13122080> (IF: 2,9)

- Gabriela Hristea, Mihai Iordoc, Eduard-Marius Lungulescu, **Iuliana Bejenari**, Irina Volf (2024). A sustainable bio-based char as emerging electrode material for energy storage applications. *Scientific Reports*, 14(1), 1095. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-51350-x> (IF: 4,6)
- Roxana Dinu, **Iuliana Bejenari**, Irina Volf, Alice Mija (2024). Towards Sustainable and Recyclable Plastic Materials: Vanilin-Based Epoxy Bio-composites with Spruce Bark Powder and Hydrochar, Pioneering Green Chemistry Solutions for Shape Memory Applications. *Industrial Crops and Products*, 221, 119363. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119363> (IF: 5,6)

#### Lucrări științifice în curs de publicare în reviste cotate ISI (Web of Science cu factor de impact):

- Roxana Dinu, **Iuliana Bejenari**, Irina Volf, Alice Mija. Exploring Strategies for Valorizing Wood Processing Waste: Advancing Sustainable, Fully Lignocellulosic Biocomposites

#### Capitol de carte:

- Irina Volf, **Iuliana Bejenari**, Valentin I. Popa (2020). Chapter 6. Valuable biobased products through hydrothermal decomposition: Pulp Production and Processing. In V. I. Popa (Ed.), *Pulp Production and Processing: High-Tech Applications* (pp. 141–162). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110658842-006>

#### Articole publicate în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI):

- **Iuliana Bejenari**, Gabriela Apostolescu, Irina Volf (2021). Assessment of crude liquid phase resulted in hydrothermal carbonization of spruce bark wastes. *Buletinul Institutului Politehnic Din Iași*, 67(71), 43–52.

#### Participări la manifestări științifice internaționale:

- **Iuliana Bejenari**, Constantin Căraușu, Irina Volf, Hydrothermal carbonization of spruce bark. The process analysis. 10th International Conference on Environmental Engineering and Management, 18 – 21 septembrie 2019 la Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, România (poster);
- **Iuliana Bejenari**, Oleg Petuhov, Valentin I. Popa, Irina Volf, Conversion of spruce bark wastes by hydrothermal carbonization method. International Conference „Achievements and Perspective of Modern Chemistry”, 9 – 11 octombrie 2019 la Institutul de Chimie din Chișinău, Republica Moldova (poster);

- **Iuliana Bejenari**, Oleg Petuhov, Gabriela Lisa, Gabriela Hristea, Irina Volf, Chemical and structural characterization of carbon rich material from hydrothermal conversion of spruce bark. 5th International Conference on Chemical Engineering, 28 – 30 Octombrie 2020, la Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, România (poster);
- **Iuliana Bejenari**, Gabriela Apostolescu, Irina Volf, Assesment of crude liquid phase resulted from hydrothermal carbonization of spruce bark wastes, 4th International Conference of the Doctoral School "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, CSD 2021, 19-21 Mai 2021 (participare comunicare orală);
- **Iuliana Bejenari**, Roxana Dinu, Irina Volf, Alice Mija., A sustainable approach through hydrochar addition in bio-based new composite materials, International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM 11, 8-11 Septembrie 2021, Muttens, Elveția (participare comunicare orală);

#### **Participări la stagii de cercetare:**

- Universite Côte d'Azur, Nice, Franța în perioada 04.2024;
- Universite Côte d'Azur, Nice, Franța în perioada 02.2020-07.2020;
- Stagiul de cercetare, Institutul de Chimie a Academiei de Științe a Republicii Moldova, în perioada 06.2019 – 07.2019;

#### **Participări la proiecte:**

- PN-III-P4-PCE-2021-1455 – Bio-based porous materials for hydrogen storage and environmental application, director proiect prof. univ. habil. dr. ing. Volf Irina, perioada 07.2022 – 12.2023, 05.2024 – 06.2024.

#### **Director grant:**

- CNFIS-FDI-2021-0354/VP-grant intern nr. GI/R3/2021 "Obținerea de materiale compozite ce includ în structură deșeurile de biomasă vegetală", 2021



## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Bejenari, I.**, Apostolescu, G. A., & Volf, I. (2021). Assessment of crude liquid phase resulted in hydrothermal carbonization of spruce bark wastes. *Buletinul Institutului Politehnic Din Iași*, 67(71), 43–52.
- Bejenari, I.**, Dinu, R., Montes, S., Volf, I., & Mija, A. (2021). Hydrothermal Carbon as Reactive Fillers to Produce Sustainable Biocomposites with Aromatic Bio-Based Epoxy Resins. *Polymers*. <https://doi.org/10.3390/polym13020240>
- Bejenari, I.**, Hristea, G., Cărăușu, C., Mija, A., & Volf, I. (2022). A Sustainable Approach on Spruce Bark Waste Valorization through Hydrothermal Conversion. *Processes*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/pr10010111>
- Blasi, A., Verardi, A., Lopresto, C. G., Siciliano, S., & Sangiorgio, P. (2023). Lignocellulosic Agricultural Waste Valorization to Obtain Valuable Products: An Overview. *Recycling*, 8(4). <https://doi.org/10.3390/recycling8040061>
- Cai, J., Li, B., Chen, C., Wang, J., Zhao, M., & Zhang, K. (2016). Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresource Technology*, 220, 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.098>
- Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2015). A sustainable and resilient approach through biochar addition in wood polymer composites. *Science of the Total Environment*, 512–513, 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.063>
- Dinu, R., **Bejenari, I.**, Volf, I., & Mija, A. (2021). Vegetable Oil-Based Resins Reinforced with Spruce Bark Powder and with Its Hydrochar Lignocellulosic Biomass. *Applied Sciences*, 11(22). <https://doi.org/10.3390/app112210649>
- Dinu, R., **Bejenari, I.**, Volf, I., & Mija, A. (2024). Towards sustainable and recyclable plastic materials: Vanilin-based epoxy bio-composites with spruce bark powder and hydrochar, pioneering green chemistry solutions for shape memory applications. *Industrial Crops and Products*, 221, 119363. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119363>
- Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., & Xue, G. (2016). Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, 97, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.123>
- Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., Álvarez, M. L., Saa, A., & Méndez, A. (2018). Biochars and hydrochars prepared by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of pig manure. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.015>
- Ho, Y. S., Wase, D. A. ., & Forster, C. F. (1996). Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environ. Technol.*, 17, 71–77.
- Hristea, G., Iordoc, M., Lungulescu, E.-M., **Bejenari, I.**, & Volf, I. (2024). A sustainable bio-based char as emerging electrode material for energy storage applications. *Scientific Reports*, 14(1), 1095. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-51350-x>
- Mertzel, E., & Koenig, J. L. (1986). Application of Ft-Ir and Nmr To Epoxy Resins. *Advances in Polymer Science*, 75, 73–112.
- Parshetti, G. K., Kent Hoekman, S., & Balasubramanian, R. (2013). Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology*, 135, 683–689. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.042>
- Pătrăuțanu, O. A., Lazăr, L., Popa, V. I., & Volf, I. (2019). Influence of particle size and size distribution on kinetic mechanism of spruce bark polyphenols extraction. *Cellulose Chemistry and Technology*, 53(1–2), 71–78. <https://doi.org/10.35812/cellulosechemtechnol.2019.53.08>
- Reibe, K., Götz, K. P., Roß, C. L., Döring, T. F., Ellmer, F., & Ruess, L. (2015). Impact of quality and quantity of biochar and hydrochar on soil Collembola and growth of spring wheat. *Soil Biology and Biochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.01.014>
- Stasiek, J. A., Baranski, J., Jewartowski, M., & Wajs, J. (2021). Gasification of densified biomass

- (Db) and municipal solid wastes (msw) using hta/sg technology. *Processes*, 9(12). <https://doi.org/10.3390/pr9122178>
- Supanchaiyamat, N., Hunt, A. J., Shuttleworth, P. S., Ding, C., Clark, J. H., & Matharu, A. S. (2014). Bio-based thermoset composites from epoxidised linseed oil and expanded starch. *RSC Advances*, 4(44), 23304–23313. <https://doi.org/10.1039/c4ra03935a>
- Tan, S. G., & Chow, W. S. (2011). Curing characteristics and thermal properties of Epoxidized soybean oil based thermosetting resin. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(7), 915–923. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1748-x>
- Taskin, E., de Castro Bueno, C., Allegretta, I., Terzano, R., Rosa, A. H., & Loffredo, E. (2019). Multianalytical characterization of biochar and hydrochar produced from waste biomasses for environmental and agricultural applications. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.204>
- Ungureanu, G., **Bejenari, I.**, Hristea, G., & Volf, I. (2022). Carbonaceous Materials from Forest Waste Conversion and Their Corresponding Hazardous Pollutants Remediation Performance. *Forests*, 13(12). <https://doi.org/10.3390/f13122080>
- Volf, I., **Bejenari, I.**, & Popa, V. I. (2020). Chapter 6. Valuable biobased products through hydrothermal decomposition: Pulp Production and Processing. In V. I. Popa (Ed.), *Pulp Production and Processing: High-Tech Applications* (pp. 141–162). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110658842-006>
- Wang, L., Barta-Rajnai, E., Skreiberg, Khalil, R., Czégény, Z., Jakab, E., Barta, Z., & Grønli, M. (2018). Effect of torrefaction on physiochemical characteristics and grindability of stem wood, stump and bark. *Applied Energy*, 227, 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.024>
- Wu, Q., Yu, S., Hao, N., Wells, T., Meng, X., Li, M., Pu, Y., Liu, S., & Ragauskas, A. J. (2017). Characterization of products from hydrothermal carbonization of pine. *Bioresource Technology*, 244(May), 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.138>
- Yan, M., Afxentiou, N., & Fokaides, P. A. (2021). The State of the Art Overview of the Biomass Gasification Technology. *Current Sustainable/Renewable Energy Reports*, 8(4), 282–295. <https://doi.org/10.1007/s40518-021-00196-2>
- Zhao, K., Li, Y., Zhou, Y., Guo, W., Jiang, H., & Xu, Q. (2018). Characterization of hydrothermal carbonization products (hydrochars and spent liquor) and their biomethane production performance. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.006>