

**Facultatea de Inginerie
Chimică și Biotehnologii**

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii

**Valorificarea
de materii prime regenerabile pentru
obținerea de materiale performante**

Rezumat Teză Doctorat

Conducător doctorat:

Prof. Dr. Ing. Raluca STAN

Autor:

**Raluca Sanda AELENI
(KOMARTIN)**

București

2022

În memoria părinților mei, care m-au făcut ceea ce sunt și care s-ar fi bucurat atât de mult de acest moment.

Cuprins Rezumat Teză Doctorat

1.	INTRODUCERE	3
2.	OBIECTIVE	4
3.	CUPRINS	6
4.	REZUMAT – CONTRIBUȚII ORIGINALE	9
	CAPITOLUL IV. Obținerea, optimizarea extracției și tratarea uleiului de <i>Lallemantia iberica</i>	9
	CAPITOLUL V. Sinteze de noi compozite polimerice pe bază de ulei vegetal epoxidat și lignină.....	20
5.	CONCLUZII	39
6.	Bibliografie selectivă	43
7.	Diseminare rezultate	45

1. INTRODUCERE

În această lucrare ne-am propus să obținem noi produse folosind în principal ca materie primă uleiul de *Lallemantia iberica* (LALO), un ulei puțin cunoscut, dar cu un potențial aplicativ remarcabil, având un grad de nesaturare superior uleiului de in.

De asemenea, ne-am propus și utilizarea unei a doua componente, lignina, un material natural foarte abundent, sustenabil, cu o amprentă carbon pozitivă, dar și cu o chimie interesantă. Până de curând lignina, în variante fracționate sau funcționalizate, nu era disponibilă în cantități mari. Au apărut însă procedee industriale de izolare și purificare, precum și de modificare a ei. Aceasta a deschis posibilitatea unor aplicații interesante, declanșând și un interes aplicativ în creștere pentru lignină.

Lallemantia iberica, o planta oleaginoasă anuală, este originară din Siberia și Himalaya, dar răspândită în restul Asiei și în Europa. Ea este prezentă ca plantă de cultură în unele țări ca Iran, Egipt, Turcia. În grădinile din multe țări apare și ca plantă decorativă.

Cultivată în trecut pe scară mare în Ucraina, Moldova și Rusia, *Lallemantia* furniza un ulei alimentar cunoscut ca “uleiul săracului”, întrucât el avea un gust amarui. În această utilizare el a fost însă înlocuit treptat de către uleiul de floarea soarelui. Este interesant de notat că, deși este mai nesaturat decât uleiul de in (LO), uleiul de *Lallemantia iberica* (LALO) este mai stabil la conservare decât acesta din urmă. Merită menționat și faptul că LALO obținut prin procedee moderne are proprietăți organoleptice superioare, ceea ce îi conferă un avantaj față de uleiul de in, care are un gust cam neplăcut.

Deși nu au apărut încă aplicații industriale în Europa sau SUA, se semnalează interesul constant pentru cultura plantei *Lallemantia iberica* și pentru proprietățile uleiului său, așa cum se vede din diferite publicații [1-6]. În prezent, cantități mici de LALO sunt oferite în internet, dar la un preț ridicat.

Așa cum vom arăta mai departe există argumente serioase care pledează pentru cultura pe scară largă a acestei oleaginoase „uitate”, care are potențialul de a crea noi sectoare de activitate economică. În comparație cu uleiurile curente, uleiul de *Lallemantia* se distinge net prin proporția foarte ridicată de acizi polinesaturați, care oferă avantaje evidente pentru industria alimentară și pentru utilizarea ca materie primă în obținerea de produse industriale performante.

2. OBIECTIVE

Obiectivele prezentei lucrări au fost:

- Folosirea a două uleiuri performante, unul mai puțin cunoscut, LALO, și altul foarte asemănător cu el, anume uleiul de in (LO) bine cunoscut.
- Elaborarea unei metode optimizate de obținere a LALO pornind de la semințe, întrucât el nu este încă accesibil industrial.
- Elaborarea unui tratament prealabil de laborator pentru a face uleiul apt în vederea unei eventuale funcționalizări.
- Funcționalizarea LALO prin introducerea unei grupări oxiran (epoxidare), pentru a-i conferi o reactivitate deosebită, dar și posibilități de utilizare ca materie primă a derivatului epoxidat (ELALO), pentru obținerea unor polimeri termorezistenți.
- Folosirea pentru comparație și a uleiului de in epoxidat (ELO), cu performanțe și utilizări cunoscute în literatură și în practica industrială.
- Obținerea de rășini epoxi pe bază de ELALO și ELO.
- Folosirea acestor rășini ca matrice pentru compozite care încorporează ca filler lignina, fie netransformată (LnK), fie ca derivat funcționalizat prin epoxidare (ELnK).
- Obținerea de acoperiri anticorozive, ca aplicație a compozitelor ELO-LnK.
- Obținerea de materiale compozite pe bază de ELALO-ELnK.
- Folosirea de agenți de direcționare a structurii (SDA) pentru o mai bună dispersie a ligninei, pentru compozitele ELALO-ELnK.
- Caracterizarea termică și structurală a compozitelor obținute.

Realizarea acestor obiective s-a concretizat în următoarele etape:

*Extracția uleiului din semințele de *Lallemantia iberica*, optimizarea extracției, pre-tratarea și caracterizarea uleiului astfel obținut.*

- Obținerea prin extracție a uleiului din semințele de *Lallemantia iberica*.
- Selectarea celei mai potrivite metode de extracție.
- Determinarea parametrilor optimi pentru extracție, folosind metoda suprafețelor de răspuns (RSM).
- Rafinarea prealabilă a LALO obținut pentru a-l face apt în vederea derivatizării (epoxidării).
- Caracterizarea LALO.

Studii preliminare pentru obținerea de compozite pe bază de ELALO și ELO folosind lignină ca filler.

- Identificarea posibilităților de reticulare și a condițiilor de reacție adecvate pentru ELALO și ELO.
- Obținerea de compozite pe bază de ELALO și ELO folosind pentru ranforsare lignină kraft (LnK) fie nemodificată, fie funcționalizată prin epoxidare (ELnK).

Examinarea utilizării ligninei nefuncționalizate (LnK) într-un polimer pe bază de ELO folosit pentru protecție împotriva coroziunii.

- Obținerea și caracterizarea compozitelor ELO-LnK prin FTIR, TGA, DMA, CA, WAD și SEM.
- După sintetizarea rășinii, aplicarea acesteia ca acoperire pe plăcuțe de oțel carbon și testare pentru performanțe anticorozive.

Examinarea utilizării ligninei epoxidate (ELnK) într-un polimer pe bază de ELALO pentru diverse tipuri de aplicații.

- Obținerea compozitelor ELALO-ELnK folosind diferiți SDA.
- Caracterizarea compozitelor ELALO-ELnK prin FTIR, TGA, DMA, CA, WAD și SEM.

3. CUPRINS

Mulțumiri	2
Cuprins	4
Lista abrevierilor folosite	8
Introducere	10
Obiectivele lucrării	11
Partea I – STUDIUL LITERATURII	13
1. CAPITOLUL I. Uleiul de <i>Lallemantia iberica</i> – o resursă regenerabilă alternativă	13
1.1. Utilizarea uleiurilor vegetale	13
1.2. Metode de extracție a uleiurilor vegetale	17
1.2.1. Tehnici de extracție pentru semințe oleaginoase	17
1.2.2. Extracția cu ajutorul ultrasunetelor	21
1.2.3. Optimizarea randamentului de extracție	22
1.3. Tehnici de caracterizare a uleiurilor vegetale	26
1.3.1. Analiza lipidelor prin cromatografie de gaze	27
1.3.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)	29
1.3.3. Spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	33
1.3.4. Indici analitici pentru caracterizarea lipidelor	34
1.4. Tratamente aplicate uleiurilor vegetale	36
1.5. Aspecte botanice și de cultură ale plantei <i>Lallemantia iberica</i>	38
1.5.1. Descrierea plantei din punct de vedere botanic	38
1.5.2. Aspecte privind cultura plantei	39
1.5.3. Compoziția chimică a uleiului din semințele plantei	40
1.5.4. Utilizări ale plantei <i>Lallemantia iberica</i>	40
2. CAPITOLUL II. Acoperiri anticorozive folosind resurse regenerabile	42
2.1. Introducere	42
2.2. Rășini pe bază de uleiuri vegetale epoxidate	43
2.2.1. Problematika generală a rășinilor epoxi	43
2.2.2. Uleiuri epoxidate	47
2.2.3. Reticulare termică a uleiurilor vegetale epoxidate	50
2.2.4. Reticulare foto-chimică a uleiurilor vegetale epoxidate	60
2.3. Compozite cu lignină și derivați	63
2.3.1. Lignină – considerații generale	63
2.3.2. Tipuri de compozite cu lignină	66
2.3.3. Acoperiri compozite pentru protecție anticorozivă	70
Partea II – CONTRIBUȚII ORIGINALE	72
3. CAPITOLUL III. Materiale și metode	72
3.1. Materiale	72
3.1.1. Materialul vegetal, uleiurile și lignina	72

3.1.2.	Argile pentru tratarea uleiului brut de <i>Lallemantia</i>	72
3.1.3.	Agenți de reticulare și fotoinițiatori	72
3.1.4.	Solvenți și alți reactivi	73
3.2.	Metode experimentale	74
3.2.1.	Extracția uleiului de <i>Lallemantia iberica</i>	74
3.2.2.	Analiza compoziției de acizi grași a uleiului de <i>Lallemantia iberica</i>	75
3.2.3.	Proiectare experimentală și analiză statistică	75
3.2.4.	Tratarea uleiului brut de <i>Lallemantia</i>	77
3.2.5.	Sinteză de derivați epoxidici pe bază de ulei vegetal (ELO, ELALO)	77
3.2.6.	Funcționalizare lignină kraft	78
3.2.7.	Sinteză compozite ELO-LnK pentru acoperiri anticorozive	79
3.2.8.	Sinteză compozite ELALO-ELnK	79
3.3.	Tehnici de caracterizare	80
3.3.1.	Cromatografie de gaz cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS)	80
3.3.2.	Spectrometrie UV-VIS	80
3.3.3.	Spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară (RMN)	80
3.3.4.	Spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	80
3.3.5.	Determinarea fracției de gel (GF)	81
3.3.6.	Analiză termogravimetrică (TGA)	81
3.3.7.	Analiză mecanică în regim dinamic (DMA)	81
3.3.8.	Determinarea afinității pentru apă	81
3.3.9.	Microscopie electronică cu scanare (SEM)	82
3.3.10.	Teste de coroziune – Măsurători electrochimice	82
4.	CAPITOLUL IV. Obținerea, optimizarea extracției și tratarea uleiului de <i>Lallemantia iberica</i>	84
4.1.	Extracția uleiului din semințele de <i>Lallemantia</i>	84
4.2.	Optimizarea procesului de extracție a uleiului	88
4.2.1.	Experimente preliminare	88
4.2.2.	Experimentul factorial	94
4.3.	Tratarea uleiului	107
4.3.1.	Obiectivele studiului tratarea uleiului	107
4.3.2.	Tratarea uleiurilor în laborator	108
4.4.	Caracterizarea uleiului netratat	113
5.	CAPITOLUL V. Sinteze de noi compozite polimerice pe bază de ulei vegetal epoxidat și lignină	117
5.1.	Studii preliminare pentru alegerea unor compoziții și procedee experimentale adecvate	117
5.1.1.	Obținerea materialelor compozite	117
5.1.2.	Rezultatele studiilor preliminare	118

5.1.3.	Concluzii la încercările preliminare	129
5.2.	Acoperiri pe bază de ulei de in epoxidat și lignină kraft	131
5.2.1.	Obiectivele studiului pentru obținerea acoperirilor ELO-LnK anticorozive	131
5.2.2.	Protocolul experimental pentru obținerea acoperirilor anticorozive	131
5.2.3.	Rezultatele studiului pentru obținerea acoperirilor ELO-LnK anticorozive	132
5.2.4.	Concluziile studiului pentru obținerea acoperirilor ELO-LnK anticorozive	147
5.3.	Compozite pe bază de ulei de <i>Lallemantia iberica</i> epoxidat și lignină funcționalizată	149
5.3.1.	Obiectivele studiului pentru obținerea compozitelor ELALO-ELnK	150
5.3.2.	Protocolul experimental pentru obținerea compozitelor ELALO-ELnK	150
5.3.3.	Rezultatele studiului pentru obținerea compozitelor ELALO-ELnK	151
5.3.4.	Concluziile studiului pentru obținerea compozitelor ELALO-ELnK	162
	Partea III – CONCLUZII GENERALE	163
	Bibliografie	167
	Diseminare Rezultate	181

4. REZUMAT – CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL IV. Obținerea, optimizarea extracției și tratarea uleiului de *Lallemantia iberica*

4.1. EXTRACȚIA ULEIULUI DIN SEMINȚELE DE *LALLEMANTIA*

Pentru început s-a ales extracția de tip Soxhlet, aceasta fiind considerată una din metodele de extracție care asigură randamentul cel mai mare de separare a uleiului de semințe într-un solvent. Acesta a fost și motivul pentru care extracția Soxhlet a fost aleasă ca referință în procesul de optimizare a extracției și parte din formula de calcul a randamentului uleiului (cantitatea de ulei rezultată în urma extracției Soxhlet a fost considerată cantitatea teoretică în formula randamentului, randamentul fiind variabila dependentă în ecuația de optimizare).

Formula folosită pentru randament a fost (4.1):

$$\eta (\%) = \frac{\text{conținut ulei (g)}}{m_{\text{ulei Soxhlet (g)}}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

unde: $\eta (\%)$ = randamentul obținut;

conținut ulei = cantitatea (g) de ulei extrasă;

m_{ulei Soxhlet} = cantitatea (g) de ulei extrasă în procedura Soxhlet cu eter de petrol (=40.95 g).

Cu ajutorul formulei de mai sus a fost dedusă cantitatea de ulei corespunzătoare randamentului calculat (cu ecuația de optimizare) și randamentului experimental (metoda RSM).

Pentru alegerea solventului a fost urmărită contribuția următorilor doi factori: 1) capacitatea extractivă și 2) calitatea uleiului obținut, evaluată prin profilul de acizi grași obținut cu ajutorul cromatografiei de gaze (GC). Pentru ambii factori urmăriți, în toate cele trei cazuri – extracțiile Soxhlet cu cei trei solvenți (eter etilic, eter de petrol și *n*-hexan) – s-au obținut valori apropiate, așa cum se observă în **Tabelele 4.1.** și **4.2.** Dacă luăm în considerare criteriul economic, solventul mai interesant este eterul de petrol. În același timp el prezintă și un compromis de volatilitate (p.f. 40-60°C) față de eterul etilic (p.f. 33°C) și *n*-hexanul (p.f. 84°C). Rezultatele (*conținutul în ulei* – exprimat în g ulei/100 g semințe) au fost calculate cu următoarea formulă (4.2):

$$U (\%) = \frac{m_{\text{ulei (g)}}}{m_{\text{semințe (g)}}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

unde: $U (\%)$ = conținutul în ulei al semințelor;

m_{ulei} = cantitatea (g) de ulei extrasă;

$m_{semințe}$ = cantitatea (g) de semințe supuse extracției.

Cantitatea de ulei obținut după evaporarea solvenților este notată în **Tabelul 4.1.**:

Tabelul 4.1. Cantitatea de ulei obținută

Solvent	Ulei (g/100 g semințe)
n-Hexan (H)	40.2
Eter etilic (EE)	40.5
Eter de petrol (EP)	41.0

În **Tabelul 4.2.** este prezentat profilul de acizi grași al uleiului obținut din semințele de *Lallemantia*, în cele 3 extracții Soxhlet cu eter etilic, eter de petrol și n-hexan.

Tabelul 4.2. Profilul de acizi grași al uleiului obținut din *Lallemantia iberica*

Peak	Esterul metilic al acidului	Nr. atomi de C și duble legături	Compoziția (% molare)			Media	Deviația standard
Eter etilic							
1	Palmitic	C16-0	7.41	7.34	7.33	7.36	0.04
2	Palmitoleic (9 cis Hexadecenoic)	C16-1	0.20	0.23	0.21	0.21	0.01
3	Stearic	C18-0	2.01	2.01	2.01	2.01	0.01
4	cis-9-Oleic	C18-1 cis 9	11.75	11.67	11.80	11.74	0.06
5	Linoleic	C18-2	13.59	13.68	13.72	13.66	0.07
6	Eicosanoic (Arachidic)	C20-0	0.25	0.25	0.28	0.26	0.02
7	Linolenic	C18-3	64.79	64.83	64.65	64.75	0.09
Eter de petrol							
1	Palmitic	C16-0	7.32	7.45	7.41	7.39	0.07
2	Palmitoleic (9 cis Hexadecenoic)	C16-1	0.18	0.20	0.18	0.19	0.01
3	Stearic	C18-0	2.05	1.95	1.98	1.99	0.05
4	cis-9-Oleic	C18-1 cis 9	11.62	11.71	11.65	11.66	0.05
5	Linoleic	C18-2	13.42	13.52	13.45	13.46	0.05
6	Eicosanoic (Arachidic)	C20-0	0.43	0.45	0.53	0.47	0.05
7	Linolenic	C18-3	64.98	64.72	64.80	64.83	0.13
n-Hexan							
1	Pentadecanoic	C16-1	0.93	0.00	0.00	0.31	0.54
2	Palmitic	C16-0	7.47	7.26	7.26	7.33	0.12
3	Palmitoleic (9 cis Hexadecenoic)	C16-1	0.21	0.16	0.15	0.17	0.03
4	Stearic	C18-0	1.99	1.96	1.88	1.95	0.06
5	cis-9-Oleic	C18-1 cis 9	11.95	11.62	11.56	11.71	0.21
6	Linoleic	C18-2	13.46	13.30	13.21	13.33	0.13
7	Eicosanoic (Arachidic)	C20-0	0.25	0.21	0.21	0.22	0.02
8	Linolenic	C18-3	63.73	65.49	65.73	64.98	1.09

4.2. OPTIMIZAREA PROCESULUI DE EXTRAȚIE A ULEIULUI

Așa cum am precizat și în capitolul de literatură referitor la optimizare, pentru studiul de față a fost ales modelul Box-Behnken cu 3 factori, care este un model mai eficient, pentru metodologia suprefețelor de răspuns (RSM), decât designul compozit central și decât modelele factoriale complete pe trei niveluri [32].

Pașii pentru procesul de optimizare investigat au fost următorii: 1) în cadrul unor experimente preliminare se testează mai multe metode de extracție (extracția Soxhlet – amintită mai sus, extracția cu agitare (tip batch), extracția asistată cu ultrasunete) în cadrul cărora se variază o serie de factori (raportul solid/lichid, temperatura, timpul de extracție, amplitudinea sonicării) pentru a observa modul cum aceștia influențează randamentul uleiului/ cantitatea de ulei obținută; 2) în urma deciziilor luate la pasul unu (alegerea metodei de extracție, a factorilor care au efect mare asupra randamentului și a nivelului acestor factori – domeniul de valori al acestora) urmează desfășurarea experimentului factorial propriu-zis. Acesta, conform programului Box-Behnken pentru trei factori și trei niveluri, presupune un număr de 17 experimente din care 5 experimente „la centru” necesare pentru determinarea erorilor de metodă.

4.2.1. Experimente preliminare

Experimentele preliminare au urmărit astfel două scopuri: 1) alegerea metodei optime de extracție pentru modelul factorial și 2) alegerea parametrilor (a variabilelor independente) în funcție de care să se varieze condițiile de extracție pentru determinarea modelului statistic (valorile lor minime, centrale și maxime), astfel încât să se poată determina matricea experimentală. Au fost efectuate următoarele experimente preliminare:

➤ *Extracții folosind un agitator orbital pentru a determina:*

- influența raportului S/L (1/8, 1/12, 1/16, 1/20) (timp extr. 2h, temp.25°C) – 4 experimente;
- influența timpului de extracție (1,2,3,4h) (S/L=1/16, temp.25°C) – 4 experimente.

➤ *Extracții folosind o instalație de refluxare simplă pentru a determina:*

- influența temp. (25°C, 45°C) (S/L=1/20, timp extr. 3h) – 2 experimente.

➤ *Extracții asistate de ultrasunete pentru a determina:*

- influența raportului S/L (1/16, 1/20) (timp extr. 10min, temp.25-30°C, amplitudine 30%) – 2 experimente;
- influența amplitudinii (20%, 40%) (timp extr. 5min, temp.25-30°C, S/L=1/16) – 2 experimente.

4.2.2. Experimentul factorial

În urma experimentelor preliminare au fost selectate metoda de extracție și cele 3 variabile independente: raportul S/L (X1), amplitudinea ultrasunetelor (X2) și timpul de extracție (X3). Pasul al doilea al procesului de optimizare constă în desfășurarea experimentului factorial propriu-zis.

Ajustarea modelului de extracție

Proiectarea experimentală este făcută în termeni de variabile codificate. Există motive matematice pentru această practică, dar, de asemenea, o rațiune practică este aceea că proiectarea experimentelor poate fi concepută independent de factorii particulari aflați în studiu [31]. Cei trei parametri ai procesului au fost variați între o valoare maximă (+1), minimă (-1) și centrală (0), după cum se poate observa din **Tabelul 4.8.**

Tabelul 4.8. Variabilele independente și domeniul experimental al programului Box-Behnken

Variabile independente		Nivel		
		-1	0	1
X1	Raportul S/L, g/mL	1:12	1:16	1:20
X2	Amplitudinea ultrasunetelor, %	20	30	40
X3	Timpul de extracție, min	5	10	15

Matricea experimentală corespunzătoare programului Box-Behnken este prezentată în **Tabelul 4.9.** sub forma valorilor codificate. De asemenea **Tabelul 4.9.** arată valorile experimentale și calculate ale variabilei răspuns (variabila dependentă).

Tabelul 4.9. Matricea experimentală Box-Behnken a variabilelor independente și valorile experimentale și calculate ale randamentului de extracție (Y).

Nr. Experiment	Raportul L/S (X1)	Amplitudine (X2)	Timp (X3)	Randament de extracție observat experimental	Randament de extracție calculat cu ajutorul modelului statistic
0	1	2	3	4	5
E1	-1	-1	0	88.02	89.27
E2	1	-1	0	92.77	92.06
E3	-1	1	0	93.17	92.34
E4	1	1	0	94.84	95.13
E5	-1	0	-1	88.41	88.26
E6	1	0	-1	92.02	91.05

<i>E7</i>	-1	0	1	92.16	91.89
<i>E8</i>	1	0	1	93.30	94.68
<i>E9</i>	0	-1	-1	89.46	89.18
<i>E10</i>	0	1	-1	90.85	92.25
<i>E11</i>	0	-1	1	93.07	92.81
<i>E12</i>	0	1	1	96.73	95.88
<i>E13</i>	0	0	0	95.80	96.04
<i>E14</i>	0	0	0	96.59	96.04
<i>E15</i>	0	0	0	95.99	96.04
<i>E16</i>	0	0	0	95.85	96.04
<i>E17</i>	0	0	0	95.95	96.04

Datele experimentale au fost ajustate folosind următorul model polinomial de regresie de ordinul al 2-lea, care exprimă valoarea variabilei dependente (Y) în funcție de cele trei variabile independente (X_1, X_2, X_3):

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_{11} X_1^2 + a_2 X_2 + a_{22} X_2^2 + a_3 X_3 + a_{33} X_3^2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{23} X_2 X_3 + a_{13} X_1 X_3$$

unde: a_0 – este termenul liber al polinomului; a_1, a_2, a_3 – sunt coeficienții ai termenilor de ordinul întâi; a_{11}, a_{22}, a_{33} – coeficienții ai termenilor de ordinul al doilea și a_{12}, a_{13}, a_{23} – coeficienții ai termenilor de interacțiune.

Pachetul software STATISTICA 10 Trial Version (Stat Soft Inc., Tulsa, SUA) a fost utilizat pentru prelucrarea datelor și analiza designului experimental. Aplicând analiza de regresie multiplă, datele experimentale au fost utilizate pentru a calcula coeficienții ecuației polinomiale de ordinul al doilea. Astfel, luând în considerare numai termenii statistici relevanți, ecuația obținută pentru randamentul extracției de ulei (Y) este următoarea (4.4):

$$Y = 96,036 + 1,396 X_1 - 2,445 X_1^2 + 1,534 X_2 - 1,39 X_2^2 + 1,815 X_3 - 2,118 X_3^2$$

(4.4)

Adecvanța modelului de regresie a fost evaluată prin calcularea coeficientului R^2 (coeficient de determinare) a cărui valoare arată măsura în care variabilitatea răspunsurilor observate ar putea fi explicată prin factorii experimentali și interacțiunea acestora. Valoarea coeficientului de determinare a fost $R^2 = 0,94$, ceea ce indică o bună corelație între datele calculate cu ajutorul ecuației de regresie și cele obținute experimental.

Analiza suprafețelor de răspuns

Relația dintre variabilele independente (X_1 =raportul S/L, X_2 =amplitudinea și X_3 =timpul) și cea dependentă (randamentul de extracție, Y) a fost ilustrată prin reprezentarea

tridimensională a suprafețelor de răspuns (3D). Suprafețele de răspuns, care sunt reprezentări grafice ale ecuației de regresie, oferă o metodă de a vizualiza relația dintre răspuns și nivelurile experimentale ale fiecărei variabile, precum și tipul de interacțiuni dintre variabile.

Relațiile interacțiunilor dintre raportul S/L, amplitudine, timp și randamentul de extracție sunt prezentate în **Figurile 4.7, 4.8 și 4.9**.

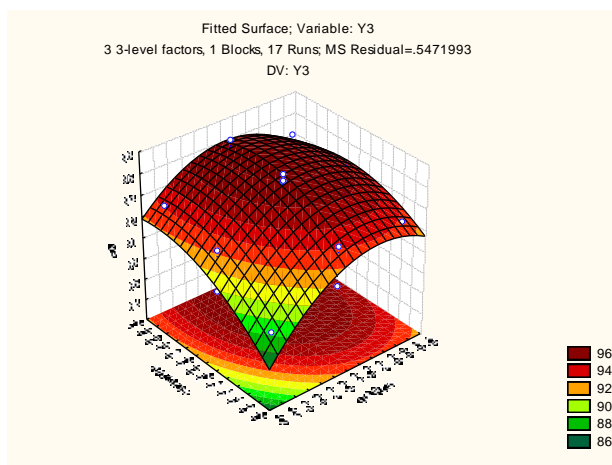


Figura 4.7. Diagrama suprafeței de răspuns – influența amplitudinii și a raportului S/L asupra randamentului extracției de ulei

Figura 4.7. prezintă graficul de suprafață 3D și graficul de contur al efectului raportului S/L (X1) și al amplitudinii (X2) asupra randamentului de extracție, în timp ce timpul de extracție (X3) este menținut constant la zero, valoare codificată (10 min). Din **Figura 4.7.** se poate observa că randamentul de extracție crește odată cu creșterea amplitudinii (X2) și este maxim undeva pe la jumătatea scalei de valori a raportului S/L (X1) după care scade. Punctul de maxim al randamentului (Y = 96%) se observă la 0,2 valoare codată (1/16,8 g/mL) pentru raportul S/L (X1) și undeva la 1 (40%) pentru amplitudine (X2).

Figura 4.8. prezintă graficul de suprafață 3D și graficul de contur al efectului raportului S/L (X1) și al timpului de extracție (X3) asupra randamentului de extracție, în timp ce amplitudinea (X2) este menținută constantă la zero (30 %). Se poate observa că randamentul de extracție crește odată cu creșterea timpului de extracție (X3) și este maxim undeva imediat după jumătatea scalei de valori a raportului S/L (X1). Punctul de maxim al randamentului (Y = 96%) se află la 0,2 valoare codată (1/16,8 g/mL) pentru raportul S/L (X1) și undeva aproape de 1 (între 0,8 și 1 ≈ 13 min) pentru timpul de extracție (X3).

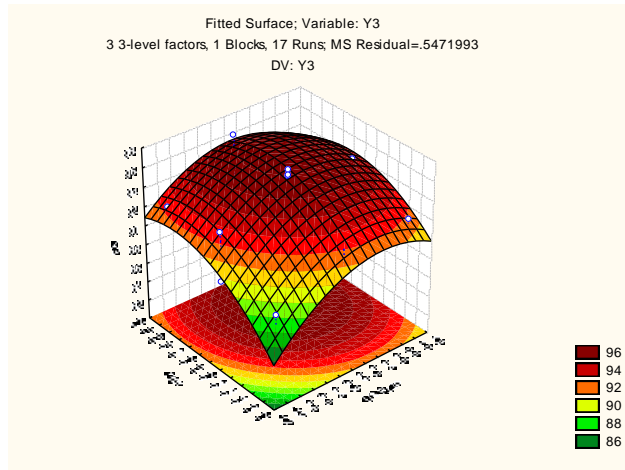


Figura 4.8. Diagrama suprafeței de răspuns – influența timpului și a raportului S/L asupra randamentului extracției de ulei

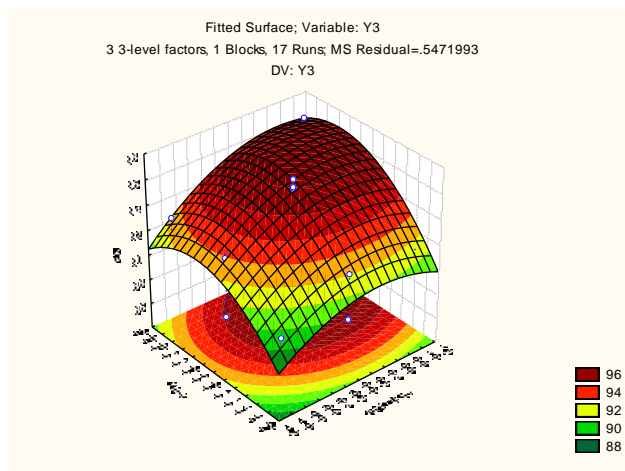


Figura 4.9. Diagrama suprafeței de răspuns – influența amplitudinii și a timpului asupra randamentului extracției de ulei

Ipoteze similare sunt valabile și pentru **Figura 4.9.**, unde este prezentat efectul amplitudinii (X2) și al timpului de extracție (X3) asupra randamentului de extracție, în timp ce raportul S/L (X1) este menținut constant la zero, valoare codificată (1/16 g/mL). De această dată, se poate observa că randamentul de extracție crește simultan cu creșterea amplitudinii (X2) și cu creșterea timpului de extracție (X3). Punctul de maxim al randamentului (Y = 96%) se regăsește în apropierea valorilor maxime ale celor două valori independente, și anume aproape de valoarea 1 (40%) pentru amplitudine (X2) și undeva aproape de 1 (15 min) pentru timpul de extracție (X3).

Parametrii optimi de lucru au fost determinați cu ajutorul softului Statistica 10 și au fost: raportul S/L (X1=0), 1/16 g/mL; amplitudine (X2=1), 40% și timpul de extracție (X3=0,5), 12,5 min. Valoarea experimentală a randamentului de extracție (răspunsul Y) determinată

folosind parametrii optimi de extracție a fost $96,88 \pm 0,5\%$ Această valoare este în acord cu predicția modelului, anume $97,02\%$.

4.3. TRATAREA ULEIULUI

Descriem în cadrul acestui studiu o procedură simplă, la scară de laborator, pentru tratarea uleiului brut de *Lallemantia iberica*, utilizând adsorbanti activi, cu scopul de a-l face potrivit pentru o aplicație non-comestibilă, și anume funcționalizarea și producerea ulterioară de rășini termorezistente.

4.3.1. Obiectivele studiului tratarea uleiului

Obiectivele acestui studiu au urmărit îmbunătățirea câtorva din caracteristicile LALO crud, astfel încât să-l facem mai potrivit pentru epoxidare sau alte funcționalizări. Caracteristicile urmărite pentru îmbunătățire au fost aciditatea uleiului, culoarea și valorile indicelui de iod.

4.3.2. Tratarea uleiurilor în laborator

Ca premisă pentru studiul de față, ne-am propus să analizăm prin comparație două tipuri de argilă, două concentrații diferite de agent de purificare și tratamente cu adsorbant rece și cald. Au fost efectuate cinci experimente, fiecare în duplicat variind cantitatea de adsorbant (10% și 20% față de masa de ulei). Cele două tipuri de argilă utilizate au fost: Engelhard F-160 - E-F160 - (experimentele 1 și 2) și oxid de aluminiu - Al_2O_3 sau alumină - (experimentele 3, 4 și 5). Oxidul de aluminiu a fost măcinat înainte de utilizare.

Primul și al treilea experiment au constat în tratamentul LALO cu E-F160 netratată (primul) și alumină netratată (pentru al treilea). În experimentele doi și patru, tratamentul uleiului s-a făcut cu argilă calcinată și răcită, exp. 2 cu E-F160 și exp. 4 cu alumină; adsorbantul a fost uscat anterior la $200-210^\circ C$ timp de 30 min și răcit. În ultimul experiment (exp. 5) alumina a fost activată cu soluție de hidroxid de sodiu 5% și apoi calcinată la $200-210^\circ C$ timp de 30 min și răcită.

Rezultatele tratării uleiului

Datele din **Tabelul 4.15**. arată că tratamentul uleiului cu alumină activată cu NaOH duce la rezultate superioare, reducerea acidității în acest caz fiind cea mai mare ($\approx 96\%$). În cazul tratamentului cu argilă, se obțin valori mai bune dacă adsorbantul este uscat anterior.

Este important de remarcat faptul că valorile indicelui de iod, care au fost esențiale pentru proprietățile remarcabile ale LALO, nu au fost afectate semnificativ de tratamentul de adsorbție [47].

Tabelul 4.15. Rezultatele tratării uleiului

Exp.	Acronim	Tratament	Proporție adsorbent (wt % față de ulei)	Valori Indice Aciditate (mg KOH)/g oil)	Acizii Grași Liberi (%)	Valori Indice Iod (g I/100g oil)	Absorbanța UV max. (301 nm)	Capacitate albire (%)
E0	LALO	LALO brut	-	5.24	2.64	193.84	2.401	
E1	AER-2	Engelhard F160	20%	4.63	2.33	198.70	0.752	68.68
	AER-1	netratată	10%	5.22	2.63	197.12	0.731	69.55
E2	AEC-2	Engelhard F160	20%	4.47	2.25	198.01	0.785	67.31
	AEC-1	calcinate	10%	5.08	2.56	190.93	0.867	63.89
E3	OAR-2	Alumină	20%	2.41	1.21	194.58	0.948	60.52
	OAR-1	netratată	10%	3.14	1.58	189.58	0.963	59.89
E4	OAC-2	Alumină	20%	0.84	0.42	196.03	1.207	49.73
	OAC-1	calcinate	10%	3.50	1.76	188.94	1.341	44.15
E5	OAA-2	Alumină activată cu NaOH & uscată	20%	0.39	0.20	191.62	1.344	44.02
	OAA-1		10%	2.04	1.03	189.91	1.162	51.60

Cantitatea de pigment îndepărtată a fost evaluată prin calcularea capacității de albire a adsorbantului [46, 51], determinată cu următoarea ecuație (4.5):

$$\text{Capacitatea de albire} = 100 \cdot (A_0 - A) / A_0, \quad (4.5)$$

unde A_0 este absorbanța uleiului netratat și A este absorbanța uleiului tratat prin diverse procedee.

O soluție diluată de LALO în n-hexan a fost preparată pentru fiecare dintre probele tratate ale uleiului (1: 4, ulei: hexan), iar absorbanța probei a fost determinată la lungimea de undă de absorbție maximă (302 nm).

Tabelul 4.15. și Figura 4.12. prezintă valorile din spectrul UV-vis: absorbanța probelor LALO înainte și după tratamente. Figura 4.12. prezintă scăderea valorilor de absorbanță (spectrele UV-Vis ale probelor tratate) pentru probele tratate în comparație cu spectrul LALO netratat. Din datele prezentate rezultă că cele mai eficiente tratamente pentru reducerea culorii sunt cele cu Engelhard F-160.

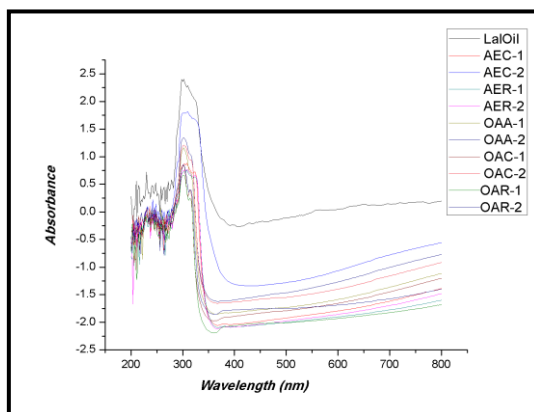


Figura 4.12. Spectrul UV-vis al probelor de ulei tratat și brut de *Lallelantia iberica* (LALO); solvent utilizat – *n*-hexan

4.4. CARACTERIZAREA ULEIULUI NETRATAT

Uleiul de *Lallelantia* brut a fost caracterizat prin: GC-MS, RMN, UV-Vis și, de asemenea, prin determinarea indicilor lipidici de bază: aciditate, iod și indice de saponificare.

Din datele din **Tabelul 4.17.** se observă care este componenta principală a uleiului și anume, acidul linolenic (64%), un acid foarte nesaturat, care determină de altfel proprietățile deosebite ale acestui ulei.

Tabelul 4.17. Profilul de acizi grași al uleiului de *Lallelantia iberica*
Lallelantia iberica (LALO)

<i>Vârful</i>	<i>Acidul gras</i>	<i>Numărul de atomi de C și de legături duble</i>	<i>Media</i>
1	Palmitic	C16-0	6.635
2	Palmitoleic (9 cis Hexadecenoic)	C16-1	0.173
3	Stearic	C18-0	1.714
4	cis-9-Oleic	C18-1	13.313
5	Linoleic	C18-2	12.980
6	cis-11-Eicosanoic	C20-1	0.641
7	Linolenic	C18-3	64.367
8	cis-11,14,17-Eicosatrienoic	C20-3	0.177

Figura 4.13. prezintă spectrul ^1H -RMN al LALO, iar alocările de semnal și schimbările chimice sunt prezentate în **Tabelul 4.18.**

Indicele de iod pentru LALO variază între 185 și 205. Eșantionul utilizat în studiul nostru are o valoare de aproximativ 200. **Tabelul 4.19.** prezintă valorile indicelui de iod (g I₂/100 g ulei), determinat prin trei metode diferite.

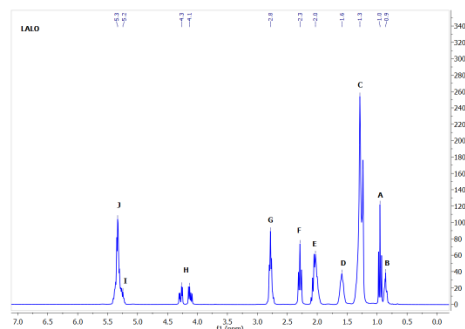


Figura 4.13. Spectrul ^1H -RMN al uleiului de *Lallemantia iberica* (LALO)

Tabelul 4.18. Alocările de semnal și schimbările chimice în spectrul ^1H -RMN al LALO

Semnal	δ (ppm)	Integrala	Proton	Compuși
A	0.95	4.97	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	acid linolenic
B	0.85	3.00	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	toți acizii cu excepția acidului linolenic
C	1.20	31.63	$-(\text{CH}_2)_n-$	toți acizii grași
D	1.60	5.32	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	toți acizii grași
E	2.02	9.36	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	toți acizii grași nesaturați
F	2.20	5.22	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$	toți acizii grași
G	2.76	7.11	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	acid linolic și acid linolenic
H	4.19	3.31	$-\text{CH}_2\text{OCOR}$	glicerol (poziția α)
I	5.15		$-\text{CHOCOR}$	glicerol (poziția β)
J	5.29	12.72	$-\text{CH}=\text{CH}-$	toți acizii grași nesaturați

Tabelul 4.19. Valorile Indicelui de iod pentru LALO determinate prin 3 metode

	Metoda de determinare a Indicelui de iod	Valori Indice iod ($\text{gI}_2/100\text{g}$)	Media	STDEV=SD (Deviația standard)
1	Determinare chemometrică – date GC	203,22		
2	Determinare chemometrică – date RMN	199,13		
3	Titrare – AOAC Metoda Hanus	193,84		
		596,1900	198,7300	4,7028

Abaterea standard este mai mică de 5% (4,7%), ceea ce arată o consistență satisfăcătoare pentru acest ulei sicativ tipic. Valoarea indicelui de saponificare pentru LALO este 196 mg KOH / g ulei, și a fost, de asemenea, calculată chemometric pe baza datelor ^1H -RMN [39]. Indicele de aciditate (AV), determinat prin titrare după metoda AOAC [44], este de 5,24 mg KOH / g ulei. Conținutul de acizi grași liberi (FFA) din ulei poate fi astfel calculat ca 2,64% (FFA = 2,64%).

CAPITOLUL V. Sinteze de noi compozite polimerice pe bază de ulei vegetal epoxidat și lignină

5.1. STUDII PRELIMINARE PENTRU ALEGEREA UNOR COMPOZIȚII ȘI PROCEDEE EXPERIMENTALE ADECVATE

Studiul prezent își propune obținerea unor compuși pe bază de uleiuri vegetale epoxidate (EVO) cât și utilizarea acestora în prepararea de materiale compozite folosind pentru ranforsare lignină kraft (LnK) fie nemodificată, fie funcționalizată. Pentru aceasta se urmărește identificarea unor sisteme de reticulare, condiții de reacție adecvate, variind și proporțiile de lignină.

Experimentele au fost efectuate folosind două uleiuri sicative: ulei de *Lallemantia iberica* (LALO) și, respectiv, ulei de in (LO), cu caracteristici chimice apropiate (profil de acizi grași, indice de nesaturare), uleiul de *Lallemantia* fiind totuși superior în privința reactivității.

5.1.1. Obținerea materialelor compozite

Pentru obținerea materialelor EVO-LnK au fost încercate mai multe sisteme de reticulare folosite curent în cazul rășinilor epoxidice.

Protocol 1. Reticulare cu diamine.

Diaminele folosite au fost 4,4'-diaminodifenilmetan (DDM) și 1,6-hexametilendiamină (HDA). Proporțiile de agent de reticulare diamină au fost 27.5, 20 și 10% wt față de EVO, iar condițiile de reacție 2h la 130 °C, urmat de o etapă de post-reticulare timp de 1h la 150 °C.

Protocol 2. Reticulare cu anhidridă ftalică (PA) și catalizator 1-metil-imidazol (1-MeI).

Raportul molar grupări epoxi EVO : PA a fost 1:1 și proporția de catalizator 2% 1-MeI (față de ELALO), folosind condițiile de reacție indicate în Protocolul 1.

Protocol 3. Reticulare cu sistem convențional din clasa Araldite.

Sistemul comercial de tip Araldite utilizat a fost anhidridă dodecenil succinică (DDSA, HY964) ca întăritor și 2,4,6-tris-dimetilamino fenol (DY064) ca accelerator. Procedeeul a folosit un raport masic EVO:HY964 = 1:1 și o proporție de 10% accelerator DY064 (masic față de ELO); temperatura folosită a fost 80 °C, iar timpul de 23 ore.

Protocol 4. Reticulare cu radiație UV.

O idee atrăgătoare a fost aceea de a folosi procedee de reticulare fotochimice care oferă avantajele unui consum mai mic de energie și al unui timp mai scurt de reacție. Triarilsulfoni hexafluoro-antimonat (TSHA) a fost utilizat ca fotoinițiator. Proporția de TSHA a fost de 4% (wt față de ELO); cantitatea a fost dozată cu ajutorul unei micropipete ținând seama de densitatea ρ 1.41 g/mL la 25 °C. Radiația UV folosită avea lungime de undă 365 nm (Multiple-Ray Lamp – **Figura 5.1.**), iar timpul de expunere a fost de 15 min.



Figura 5.1. Lampa UV – Analytik-jena (Multiple-Ray Lamp)

5.1.2. Rezultatele studiilor preliminare

Prin acest prim studiu ne-am propus alegerea unui sistem de reticulare care să permită o omogenizare satisfăcătoare a amestecului ulei-lignină și care să conducă la materiale cu compoziție uniformă, obținute în condiții de reacție (timp, temperatură) acceptabile. O primă evaluare a materialelor obținute a fost calitativă și vizuală (flexibilitate, duritate, timp de polimerizare, uniformitatea materialului), urmând ca după selectarea sistemului să recurgem la caracterizări complexe (TGA, DMA, teste coroziune etc.). O sinteză a tuturor experimente preliminare este prezentată în **Tabelul 5.2.**

Tabel 5.2. Sumarul studiilor preliminare

<i>Cod Probă</i>	<i>EVO & Agent reticulare (proporție*) & Surfactant (proporție*)</i>	<i>Lignină (LnK/ELnK & proporție*)</i>	<i>Preparare & Condiții reticulare</i>	<i>Materiale obținute</i>
Protocol 1 – Diamine: DDM, HDA				
<i>PI.1</i>	<i>ELALO-DDM (27,5%)</i>	<i>Fără LnK (probă martor)</i>	Reticulare termică – 2h la 130 °C, urmat de o etapă de post-reticulare 1h la 150 °C.	<i>Material nesatisfăcător.</i>
<i>PI.2</i>	<i>ELALO-HDA (27,5%)</i>	<i>Fără LnK (probă martor)</i>	Reticulare termică – 2h la 130 °C, urmat de o etapă de post-reticulare 1h la 150 °C.	<i>Materiale uniforme, relativ flexibile.</i>
<i>PI.3</i>	<i>ELALO-HDA (10%)</i>	<i>Fără LnK (probă martor)</i>	Reticulare termică – 2h la 130 °C, urmat de o etapă de post-reticulare 1h la 150 °C.	<i>Material lipicios.</i>

<i>P1.4</i>	<i>ELALO-HDA (10%)</i>	<i>0,1% LnK</i>	Idem proba martor.	<i>Material lipicios.</i>
<i>P1.5</i>	<i>ELALO-HDA (10%)</i>	<i>0,5% LnK</i>	Idem proba martor.	<i>Material lipicios.</i>
<i>P1.6</i>	<i>ELALO-HDA (10%)</i>	<i>1% LnK</i>	Idem proba martor.	<i>Material flexibil, dar cu rezistență slabă la tracțiune.</i>
<i>P1.7</i>	<i>ELALO-HDA (10%)</i>	<i>0,1% ELnK</i>	Idem proba martor.	<i>Material flexibil, dar cu rezistență slabă la tracțiune.</i>
<i>P1.8</i>	<i>ELALO-HDA (10%)</i>	<i>0,5% ELnK</i>	Idem proba martor.	<i>Material flexibil, dar cu rezistență slabă la tracțiune.</i>
<i>P1.9</i>	<i>ELALO-HDA (10%)</i>	<i>1% ELnK</i>	Idem proba martor.	<i>Material flexibil, dar cu rezistență slabă la tracțiune.</i>
<i>P1.10</i>	<i>ELALO-HDA (20%)</i>	<i>5% LnK</i>	Pentru o omogenizarea eficientă, amestecurile ELALO–LnK (5, 10, 20%) au fost supuse unui tratament cu sondă de ultrasonare timp de 5 min (amplitudine 20%). Reticulare termică – 3h la 150 °C.	<i>Rezultate îmbunătățite: materiale elastice, fără să mai fie lipicioase. Totuși probele au aspectul unei dispersii neuniforme; există indicii că lignina reacționează într-o oarecare măsură cu diamina.</i>
<i>P1.11</i>	<i>ELALO-HDA (20%)</i>	<i>10% LnK</i>		
<i>P1.12</i>	<i>ELALO-HDA (20%)</i>	<i>20% LnK</i>		
<i>P1.13</i>	<i>ELALO-HDA (20%)</i>	<i>10% ELnK</i>	Amestecul ELALO–ELnK (10%) a fost plasat timp de 3 min într-o baie de sonicare. Reticulare termică – 3h la 150 °C.	<i>Materialul nu mai este lipicios. Proba prezintă dispersie neuniformă.</i>
Protocol 2 – Anhidridă ftalică (PA) + catalizator 1-metil-imidazol (1-MeI)				
<i>P2.1</i>	<i>ELALO:PA (1:1), 1-MeI (2%)</i>	<i>Fără LnK (probă martor)</i>	Reticulare termică – 2h la 130 °C, urmat de o etapă de post-reticulare 1h la 150 °C	<i>Material nesatisfăcător.</i>
Protocol 3 – Araldite: întăritor DDSA (HY964) + accelerator 2,4,6-tris-dimetilamino fenol (DY064)				
<i>P3.1</i>	<i>ELO:HY (1:1 masic), fără DY</i>	<i>Fără LnK (probă martor)</i>	Reticulare termică – 6h la 80°C.	<i>Material nesatisfăcător.</i>
<i>P3.2</i>	<i>ELO:HY (1:1 masic), DY (10%)</i>	<i>Fără LnK (probă martor)</i>	Reticulare termică – 23h la 80°C.	<i>Materiale dure; culoare galben-transparent.</i>
<i>P3.3</i>	<i>ELO:HY (1:1 masic), DY (10%)</i>	<i>20% LnK</i>	Reticulare termică – 23h la 80°C.	<i>Materiale dure, cu flexibilitate scăzută, datorită efectului de ranforsare imprimat de lignină; culoare negru-opac.</i>
<i>P3.4</i>	<i>ELO:HY (1:1 masic), DY (10%)</i>	<i>35% LnK</i>	Reticulare termică – 23h la 80°C.	

P3.5	ELO:HY (1:1 masic), DY (10%)	50% LnK	Reticulare termică – 23h la 80°C.	
P3.6	ELO:HY (1:1 masic), DY (10%)	20% ELnK	Reticulare termică – 23h la 80°C.	Materiale dure, cu flexibilitate scăzută, datorită efectului de ranforsare imprimat de lignină; culoare roșcat-semi-transparent.
La Protocol 3 – încercări îmbunătățire dispersie LnK				
P3.7	ELO:HY (1:1 masic), DY (10%)	10% LnK	Metoda 1 omogenizare manuală & pre-reticulare; amestecare după începerea reticulării la intervale de 1h, 2h și respectiv 3h; apoi continuat reticulare termică (în total 23h la 80°C).	Materiale dure, cu flexibilitate scăzută, datorită efectului de ranforsare imprimat de lignină; culoare negru-opac.
P3.8	ELO:HY (1:1 masic), DY (10%)	20% LnK	Metoda 2 omogenizare cu sondă ultrasonare & pre-reticulare; probele au fost menținute sub agitare magnetică, în baie de ulei la 80 °C; după 1, 2 și respectiv 3 ore de pre-reticulare, porții din amestec au fost puse în matrice de teflon și continuat reticulare termică (în total 23h la 80°C).	Materiale dure, cu flexibilitate scăzută, datorită efectului de ranforsare imprimat de lignină; culoare negru-opac.
P3.9	ELO:HY (1:1 masic), DY (10%) & CTAB (1%)	10% LnK	ELO-10%LnK-CTAB – amestecate manual și supuse unui tratament cu sondă de ultrasonare (20% amplitudine) pentru 5 min. Reticulare termică – 23h la 80°C.	Materiale dure, cu flexibilitate scăzută, datorită efectului de ranforsare imprimat de lignină; culoare negru-opac.
P3.10	ELO:HY (1:1 masic), DY (10%) & DBS (1%)	10% LnK	ELO-10%LnK-DBS – amestecate manual și supuse unui tratament cu sondă de ultrasonare (20% amplitudine) pentru 5 min. Reticulare termică – 23h la 80°C.	Materiale dure, cu flexibilitate scăzută, datorită efectului de ranforsare imprimat de lignină; culoare negru-opac.
Protocol 4 – TSHA – UV				
P4.1	ELO-TSHA (4%)	Fără LnK (probă martor)	Reticulare UV, 15 min.	Materiale transparente, mai flexibile decât cele cu Araldite.
P4.2	ELO-TSHA (4%)	5% LnK	Reticulare UV, 15-45 min.	Materiale nesatisfăcătoare; nu s-au întărit în profunzime, ci au format o peliculă subțire la suprafața materialului.

*-Proporția de agent de reticulare/ lignină este calculată față de ulei (ELALO/ELO).

5.2. ACOPERIRI PE BAZĂ DE ULEI DE IN EPOXIDAT ȘI LIGNINĂ KRAFT

5.2.1. Obiectivele studiului pentru obținerea acoperirilor ELO-LnK anticorozive

În acest studiu am examinat posibilitatea utilizării ligninei nefuncționalizate ca și componentă într-un polimer de protecție împotriva coroziunii. Ca matrice pentru lignină, am folosit o rășină pe bază de ulei de in epoxidat (ELO) obținută prin dublă reticulare și am ales LnK furnizată de Sigma Aldrich, o caracterizare completă a acestui material fiind recent raportată [181]. Compozitele ELO-LnK au fost investigate prin FTIR, TGA, DMA, CA, WAD și SEM. După sintetizarea rășinii, acestea au fost aplicate ca acoperiri pe plăcuțe de oțel carbon și evaluate pentru performanțe anticorozive.

5.2.2. Protocolul experimental pentru obținerea acoperirilor anticorozive

Au fost preparate mai multe probe cu ELO, HY964 și cantități variabile de LnK (5% – proba S1, 10% – proba S2 și respectiv 15% – proba S3, calculate pe baza cantității de ELO). O probă de referință (Sr) fără LnK a fost formulată folosind același procedeu. Toate acestea se regăsesc în **Tabelul 5.3.** Probele acoperite cu ELO-LnK (S1-S3 și Sr) au fost testate pentru performanța anticorozivă (**Figura 5.10.**). Amestecurile ELO-HY-DY-TSHA-LnK rămase au fost turnate în matrițe de silicon (20x35x2mm) și supuse aceluiași proces de dublă reticulare. Materialele obținute au fost caracterizate prin diferite tehnici.

Tabel 5.3. Probele preparate cu ELO-HY-DY-TSHA-LnK

<i>Cod Probă</i>	<i>Proporția de LnK raportată la ELO</i>
<i>Sr</i>	Probă martor/ referință (fără LnK)
<i>S1</i>	Probă cu 5% LnK
<i>S2</i>	Probă cu 10% LnK
<i>S3</i>	Probă cu 15% LnK

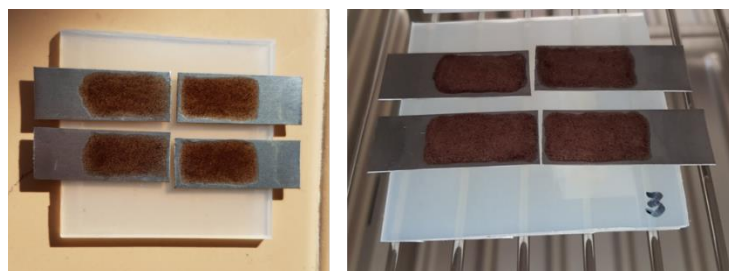


Figura 5.10. Plăcuțe de oțel carbon acoperite cu compozitul pe bază de ELO-LnK

5.2.3. Rezultatele studiului pentru obținerea acoperirilor ELO-LnK anticorozive

Caracterizare ELO

Reacția de epoxidare a LO a fost monitorizată cu ajutorul ^1H -RMN și FTIR.

Modificările structurale identificate în spectrul $^1\text{H-RMN}$ (*Figura 5.11.*) înregistrat pentru ELO în comparație cu cel al uleiului nemodificat confirmă reacția de epoxidare a uleiului.

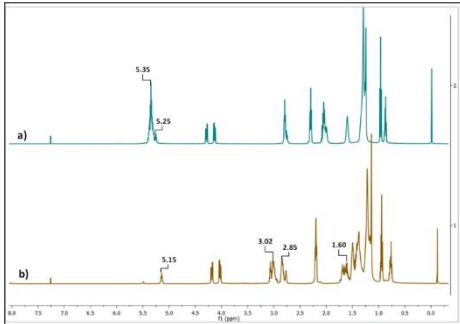


Figure 5.11. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ a) LO nemodificat; b) LO epoxidat

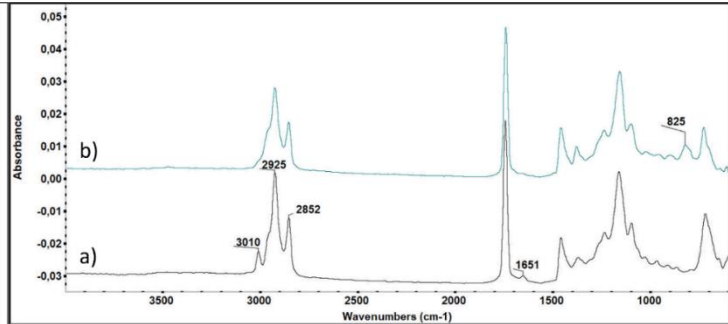


Figure 5.12. Spectrul FTIR a) LO nemodificat; b) LO epoxidat

Analiza FTIR (*Figura 5.12.*) confirmă structura epoxidată a monomerului, prin apariția benzii de absorbție dată de vibrația de întindere a legăturilor C-O-C (din inele epoxidice) la 825 cm^{-1} .

Caracterizare noi materiale compozite cu rol de protecție anticorozivă

Compozitele ELO-LnK au fost investigate prin spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), analiză termo-gravimetrică (TGA), analiză mecanică dinamică (DMA), măsurători ale unghiului de contact (CA), gradul de absorbție a apei (WAD) și microscopie electronică cu scanare (SEM).

Spectrometrie FTIR

Eficiența procedurilor de reticulare folosite a fost evaluată prin spectrometrie FTIR, în domeniul de $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, înainte și după dubla reticulare.

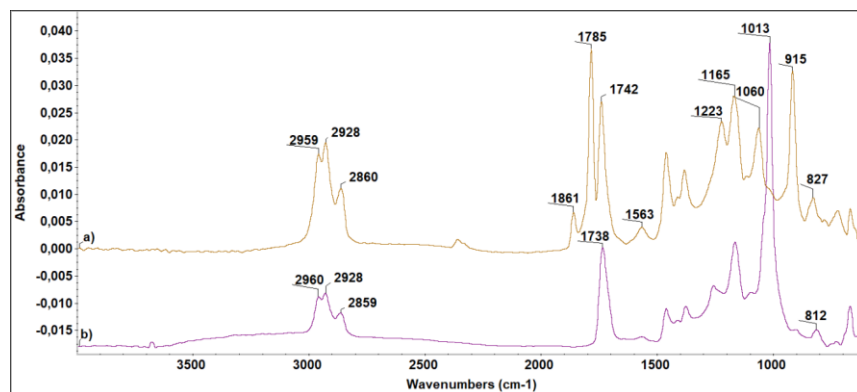


Figure 5.14. Spectrele FTIR ale sistemului S1 (ELO+5%LnK) a) înainte și b) după dubla reticulare

În spectrul b) al materialului reticulat ELO_LnK (**Figura 5.14.b**) se observă dispariția semnalelor 1785 și 1861 cm^{-1} ale grupării carbonil anhidridă. Apariția benzii de intensitate mare la 1013 cm^{-1} se datorează noilor legături C-O formate în timpul proceselor de reticulare.

În plus, pentru toate materialele pe bază de ELO studiate, măsurătorile GF indică o fracție mică nereacționată (maximum 8%) după tratamentul dublu aplicat (iradiere UV și reticulare termică). O ușoară creștere (3%) a valorii GF a fost observată pentru sistemul S3 comparativ cu proba de referință (**Tabelul 5.4.**).

Tabel 5.4. Rezultatele DMA, GF și unghi de contact pentru compozitele ELO-LnK

Cod Probă	Tg ^c (°C)	GF ^d (%)	θ ^e (°)
Sr	55	92.06±0.54	84.82±1.72
S1	58	93.13±0.24	77.89±4.07
S2	62	93.95±0.22	73.97±1.46
S3	75	94.99±0.30	71.38±1.95

^c – Tg = temperatura de tranziție vitrosă considerată ca maximă a graficelor tan δ

^d – GF = fracția de gel (media a trei măsurători și deviația standard corespunzătoare)

^e – θ = unghiul de contact cu apa (media a trei măsurători și deviația standard corespunzătoare)

Analiză termo-gravimetrică (TGA)

Stabilitatea termică și profilul de descompunere al compozitelor obținute prin dublă reticulare au fost investigate prin TGA, în atmosferă de N₂ precum și în prezența aerului. Rezultatele se regăsesc în **Tabelul 5.5.**

Tabel 5.5. Rezultatele TGA ale materialelor ELO-LnK (N₂ și aer)

N ₂								
Cod Probă	Pierdere masică				Etapă de degradare (°C)			Pierdere masică la 700°C (%)
	T _d ^a				T _{max} ^b			
	3% (°C)	10% (°C)	30% (°C)	50% (°C)	1 (°C)	2 (°C)	3 (°C)	
Sr	185	223	320	358	234	365	448s	99
S1	197	247	339	366	243	365	440s	96
S2	192	242	336	364	230	362	448s	91
S3	197	256	343	370	250	363	449s	88
LnK	159	258	355	502	-	353	-	61
Aer								
Cod Probă	Pierdere masică				Etapă de degradare (°C)			
	T _d ^a				T _{max} ^b			

	3% (°C)	10% (°C)	30% (°C)	50% (°C)	1 (°C)	2 (°C)	3 (°C)	4 (°C)	Pierdere masică la 700°C (%)
Sr	193	242	336	383	230	333	375 421s	527	88
S1	199	256	346	387	260	339	378 426s	520	85
S2	191	243	332	374	243	338	376 417s	509	98
S3	182	229	325	373	224	336	376 395 429s	503	98
LnK	86	255	395	436	-	-	448	-	93

^a – T_d = temperatura de degradare termică corespunzătoare pierderilor de masă ale materialului la 3, 10, 30, 50%

^b – T_{max} = temperatura la care viteza de degradare este maximă

^s – umăr

Pentru probele cu LnK, a fost observată o rată de degradare mai mică la toate probele (S1-S3) în comparație cu proba de referință Sr, ceea ce indică o stabilitate termică îmbunătățită asociată cu structura aromatică a ligninei.

După cum se poate observa din curbele TGA (**Figura 5.15.a**), peste 300 °C materialul de referință (Sr) se descompune mai repede, ceea ce duce la o cantitate mai mică de reziduu (1%), datorită descompunerii complete a lanțurilor alifatice ale LO. Creșterea masei reziduale la 700 °C pentru compozitele S1-S3 ar putea fi explicată prin prezența structurilor aromatice ale LnK, care nu se descompune ușor [224]. Toate curbele DTG au prezentat un comportament de descompunere în trei etape (**Figura 5.15.b**). Ultima etapă de pierdere de masă (~15%), transpusă în curbele DTG ca un umăr în jurul valorii de 450 °C, corespunde probabil ruperii legăturilor C-C [225].

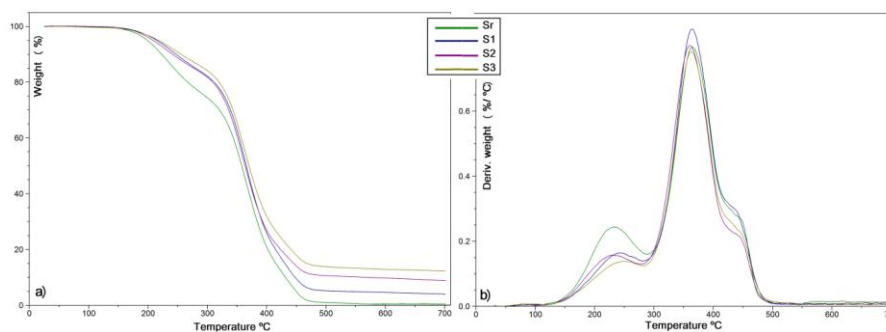


Figura 5.15. Curbele a) TGA și b) DTG ale materialelor pe bază de ELO-LnK (în N₂)

În prezența aerului, compozitele ELO-LnK prezintă un comportament de descompunere mai complex (*Tabelul 5.5.*). Formele curbelor sunt ușor dependente de proporția LnK din compozit (*Figura 5.16.a,b*), procesul de descompunere în condiții termo-oxidative fiind mai rapid odată ce proporția de LnK crește. Sistemul cu cel mai mic procent de LnK (S1, 5% LnK) pare a fi materialul cel mai stabil în mediul termo-oxidativ.

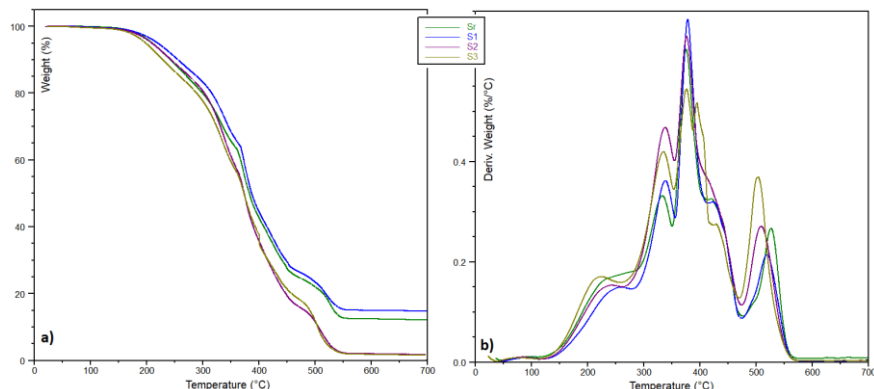


Figura 5.16. Profilele de degradare termică (în aer) ale materialelor ELO-LnK.
Curbele a) TGA și b) DTG

Analiză morfologică (SEM)

Figura 5.18. prezintă imagini SEM ale probelor Sr, S1, S2 și S3 în fractură, la o mărire de 5000x. Sunt observate anumite diferențe arhitecturale asociate cu conținutul de LnK. Suprafața de rupere a polimerului epoxidic fără LnK (*Figura 5.18.Sr*) este foarte netedă, cu excepția unor elemente care apar regulat, în formă de butoni, observate în secțiunea transversală care provin de la fotoinițiatorul TSHA încorporat. Această atribuire a fost dovedită prin analiza SEM-EDX (*Figura 5.19.*).

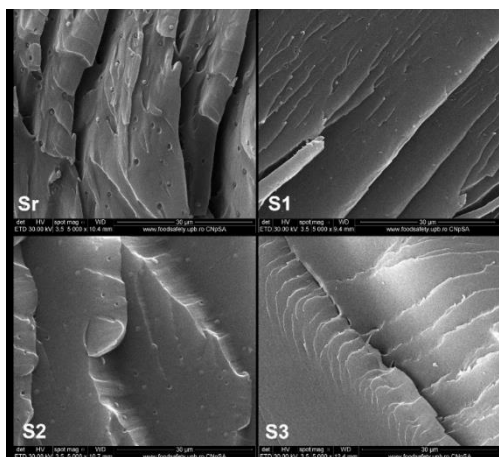


Figura 5.18. Imagini SEM ale compozitelor ELO-LnK (5000X)
Sr: polimer ELO; S1: ELO+5%LnK; S2: ELO+10%LnK; S3: ELO+15%LnK

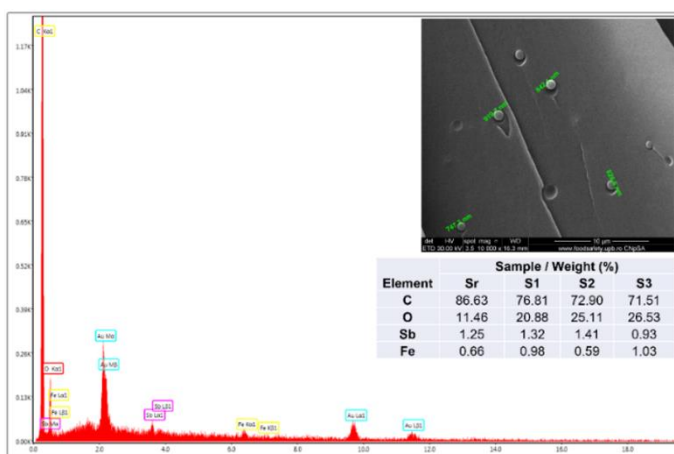


Figura 5.19. SEM-EDX calitativ pentru proba Sr (SEM – mărire de 1000x)

Inserție: rezultate cantitative pentru Sr

Unghi de contact (CA) și gradul de absorbție al apei (WAD)

Pentru a evalua afinitatea compozitelor obținute pentru medii apoase, au fost efectuate măsurători ale unghiului de contact cu apa (CA) și experimente de absorbție a apei (WAD). Rezultatele sunt prezentate în **Tabelul 5.4.** și, respectiv, în **Figura 5.20.** În general, afinitatea pentru apă are un efect direct asupra susceptibilității la coroziune, suprafețele mai hidrofobe conferind o rezistență sporită împotriva coroziunii umede [201].

Lignina, care are atât unități hidrofile, cât și hidrofobe, poate influența caracterul hidrofob al materialelor pe bază de ELO. Proba cu 15 % concentrație de LnK (S3) a înregistrat cel mai mic unghi de contact, în jur de 71°, iar diferența dintre proba fără LnK (Sr) și S1 (5% LnK) fiind de doar 8°. Dacă se compară compozitele încărcate cu LnK cu proba de referință, scăderea valorilor CA nu este prea mare având în vedere numărul mare de grupări –OH (fenolice și alifactice) ale structurii LnK.

Pentru explicarea afinității la apă a compozitelor, gradul de absorbție a apei (WAD) a fost măsurat de-a lungul a 10 zile, folosind metoda ASTM D570. Graficul WAD (**Figura 5.20.**) relevă o afinitate scăzută la apă după 10 zile de imersie: 7,26% pentru S1, 8,83% pentru S2 și 12,42% pentru S3. Aceste valori sunt promițătoare pentru aplicația de protecție anticorozivă în comparație cu alte compozite lignină-epoxi folosite ca acoperiri anticorozive [227].

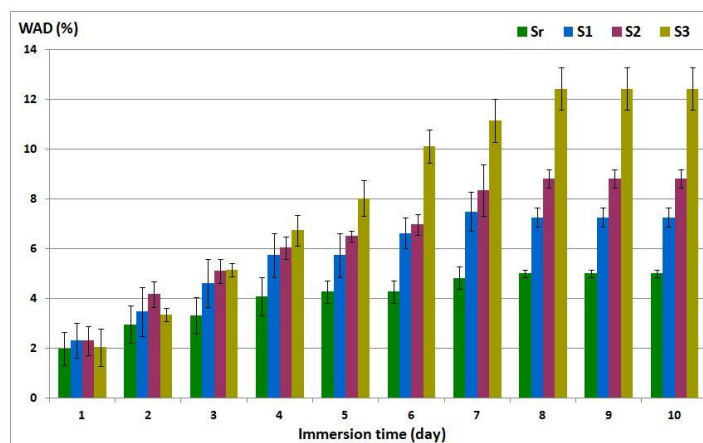


Figura 5.20. Gradul de absorbție al apei pentru compozitele ELO-LnK

Măsurători electrochimice

Performanța anticorozivă a compozitelor ELO-LnK a fost evaluată folosind plăcuțe de oțel carbon acoperite. Au fost efectuate experimente de polarizare potențiodinamică în soluție de NaCl 3.5% timp de 30 de minute (**Figura 5.22.**), înregistrându-se curbe Tafel cu viteza de 2,5 mV/s pe domeniul de potențial cuprins între -0,8 V/Ag, AgCl/KCl și respectiv +0,8 V/Ag, AgCl/KCl. **Tabelul 5.6.** prezintă parametrii de coroziune precum potențialul de

coroziune (E_{corr}), densitatea curentului de coroziune (i_{corr}), rezistența la polarizare (R_p) pentru plăcuțele de oțel carbon acoperite cu straturi ELO-LnK, împreună cu pantele Tafel catodice (β_c) și anodice (β_a) și eficiența de inhibare (IE).

Tabel 5.6. Parametrii electrochimici calculați din curbele de polarizare Tafel

Cod Probă	E_{corr} (mV/SSCS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (kohm*cm ²)	β_a (mV)	$-\beta_c$ (mV)	Coeficient de corelație	IE (%)
OL*	-646	1.5531	12.64	75.3	257.3	0.9999	-
Sr	-584	0.5562	52.71	180.8	185.0	0.9977	64.19
S1	-581	0.0015	19,930.00	186.1	188.3	0.9974	99.90
S2	-558	0.1036	282.20	185.1	183.3	0.9977	93.33
S3	-523	0.0601	450.26	171.0	170.6	0.9977	96.13

*OL – plăcuța de oțel carbon neacoperită (blank)

Analiza curbelor Tafel (**Figura 5.22.**) arată că toate acoperirile pe bază de ELO prezintă un efect de inhibare a coroziunii, reducând semnificativ densitatea curentului de coroziune. Proba cu 5% LnK (S1) reduce rata de coroziune cu până la 2 ordine de mărime în comparație cu proba neacoperită (OL), prezentând cea mai mare eficiență împotriva coroziunii, și anume 99,9%.

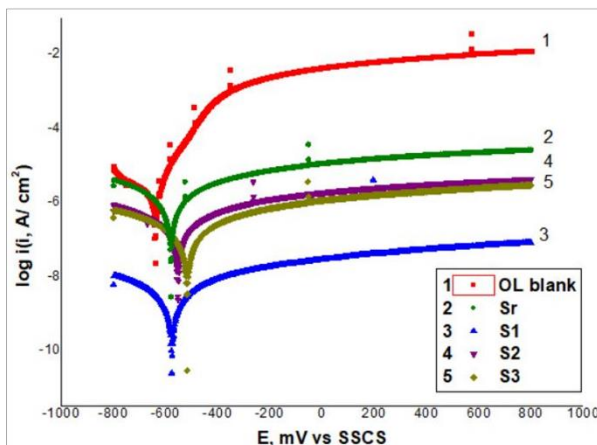


Figura 5.22. Curbele de polarizare potențiodinamică (Tafel) pentru probe neacoperite și acoperite în soluție de NaCl 3.5% la 25°C

OL – plăcuță de oțel carbon neacoperită (blank)

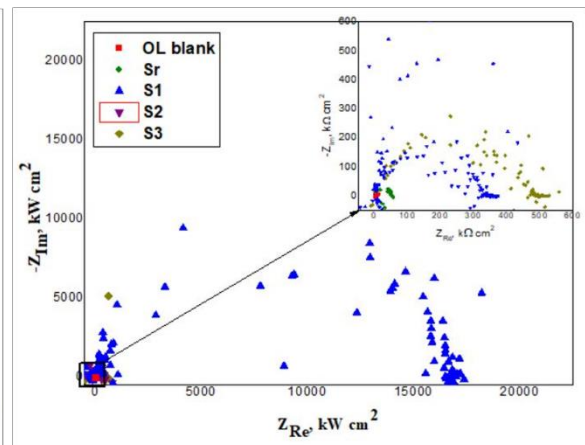


Figura 5.23. Curbele Nyquist după testul de coroziune accelerată în soluție de NaCl 3.5% la 25°C

Măsurătorile EIS au fost efectuate pe mostrele de oțel acoperite. Diagramele Nyquist au fost înregistrate înainte de testul de polarizare potențiodinamică în mediu agresiv (după imersie 30 de minute), precum și după test (după testul de coroziune accelerată) (**Figura 5.23.**). **Tabelul 5.7.** prezintă parametrii electrochimici, cum ar fi rezistența electrolitului (R_1),

rezistența acoperirii (R2) și capacitatea stratului dublu (Cdl), precum și eficiența inhibiției (IE).

Tabel 5.7. Parametrii electrochimici obținuți din măsurătorile EIS, după 30 minute imersie și după testul de coroziune accelerată în soluție de NaCl 3.5% la 25 °C

Cod Probă	După 30 min imersie				După testul de coroziune accelerată			
	R1 (ohm*cm ²)	R2 (kohm*cm ²)	Cdl (pF/cm ²)	IE (%)	R1 (ohm*cm ²)	R2 (kohm*cm ²)	Cdl (pF/cm ²)	IE (%)
OL*	111.80	6.48	43.69 10 ⁶	-	45.83	37.50	84.87 10 ⁶	-
Sr	63.83	41.43	307.30	84.35	38.52	49.53	321.20	24.29
S1	92.99	20,600.00	691.90	99.97	41.63	17,350.00	366.80	99.78
S2	132.00	405.90	43.90	98.40	224.00	596.30	53.37	93.71
S3	70.04	390.40	290.10	98.34	40.90	501.70	225.80	92.53

*OL – plăcuța de oțel carbon neacoperită (blank)

După cum se arată în **Tabelul 5.7.**, după imersia de 30 de minute necesară pentru a stabiliza sistemul în mediu agresiv, acoperirile încărcate cu LnK au indicat o performanță superioară la coroziune, S1 (5% LnK) fiind cea mai eficientă. Rezultatele după testul de coroziune accelerată sunt comparabile cu cele obținute după imersie de 30 de minute.

Spectrele Nyquist înregistrate (**Figura 5.23.**), prezintă un semicerc, diametrul mai mare fiind asociat cu proba S1 (5% LnK). Aceste rezultate sunt în acord cu cele obținute din măsurătorile Tafel.

5.3. COMPOZITE PE BAZĂ DE ULEI DE *LALLEMANTIA IBERICA* EPOXIDAT ȘI LIGNINĂ FUNCȚIONALIZATĂ

5.3.1. Obiectivele studiului pentru obținerea compozitelor ELALO-ELnK

În acest studiu de cercetare au fost obținute diferite tipuri de materiale compozite pe bază de ELALO (ulei de *Lallemantia* epoxidat) și ELnK (lignină kraft epoxidată). Pentru o mai bună dispersie a particulelor de lignină au fost testați trei aditivi cu rol de SDA (agenți de direcționare a structurii). Materialele compozite de tip ELALO-ELnK rezultate au fost investigate prin diferite tehnici de caracterizare, fiind stabilite proprietățile fizico-chimice, termice, termo-mecanice, morfologice, afinitatea pentru apă, precum și relația dintre structură și proprietăți.

5.3.2. Protocolul experimental pentru obținerea compozitelor ELALO-ELnK

În cadrul prezentului studiu au fost folosite trei tipuri de SDA pentru formularea sistemelor ELALO-ELnK, urmărind îmbunătățirea dispersiei agentului de ranforsare. Fiecare

SDA a fost adăugat în proporție de 1% (masic) față de cantitatea de ELALO. Au fost testate două concentrații de ELnK, 1% și respectiv 5% (masic, față de ELALO). Compozitele ELALO-ELnK au fost sintetizate folosind reticulare UV în prezența fotoinițiatorului TSHA. Un număr de 12 probe (F1-F12) au fost formulate conform **Tabelului 5.8.**, printre care și o probă de referință (F1), fără SDA și ELnK, folosind procedeul experimental descris în **Secțiunea 3.2.8.**

Tabel 5.8. Compoziția sistemelor ELALO-SDA-ELnK

Cod Probă	Descriere probă	Aditivi			
		ELnK ^a	SDA ^b		
			DBS ^c	Span 60 ^d	HSA ^e
F1	ELALO	0	0	0	0
F2	ELALO-DBS	0	1%	0	0
F3	ELALO-Span	0	0	1%	0
F4	ELALO-HSA	0	0	0	1%
F5	ELALO-ELnK1%	1%	0	0	0
F6	ELALO-ELnK5%	5%	0	0	0
F7	ELALO-DBS-ELnK1%	1%	1%	0	0
F8	ELALO-Span-ELnK1%	1%	0	1%	0
F9	ELALO-HSA-ELnK1%	1%	0	0	1%
F10	ELALO-DBS-ELnK5%	5%	1%	0	0
F11	ELALO-Span-ELnK5%	5%	0	1%	0
F12	ELALO-HSA-ELnK5%	5%	0	0	1%

^a – LnK modificată cu inele epoxidice; ^b – agenți de direcționare a structurii; ^c – dibenziliden sorbitol;

^d – sorbitan-monostearat; ^e – acid 12-hidroxistearic.

5.3.3. Rezultatele studiului pentru obținerea compozitelor ELALO-ELnK

Caracterizare monomerului ELALO

Reacția de epoxidare a LALO a fost monitorizată folosind ¹H-RMN și FTIR. Spectrele ¹H-RMN (**Figura 5.24.a,b**) și FTIR (**Figura 5.25.a,b**), înregistrate pentru derivatul ELALO, în comparație cu LALO, au confirmat reacția de epoxidare. Noile semnale ¹H-RMN (la 3,04 ppm, 2,86 ppm și 1,70 ppm) pot fi atribuite protonilor interni și marginali aparținând inelelor epoxidice, precum și grupărilor -CH₂ situate între două inele epoxidice (în cazul acidului linoleic și linolenic). În spectrul FTIR prezența inelelor epoxidice este evidențiată prin noile benzi de absorbție din zona 815 – 960 cm⁻¹. Cum era de așteptat, semnalul ¹H-RMN de la 5.33 ppm, aferent protonilor legăturilor duble, a dispărut (**Figura 5.24.a.**) ca rezultat al epoxidării, în timp ce, în spectrul FTIR al ELALO (**Figura 5.25.b.**), benzile de absorbție de

la 3010 și 1654 cm^{-1} ($\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$ și respectiv $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), observate în spectrul înregistrat pentru LALO (*Figura 5.25.a.*), sunt acum absente.

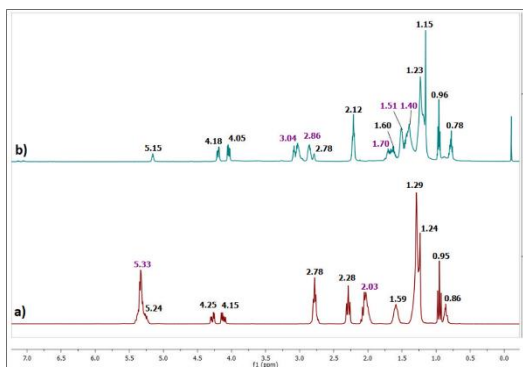


Figura 5.24. Spectrul ^1H -RMN a) LALO nemodificat; b) LALO epoxidat (ELALO)

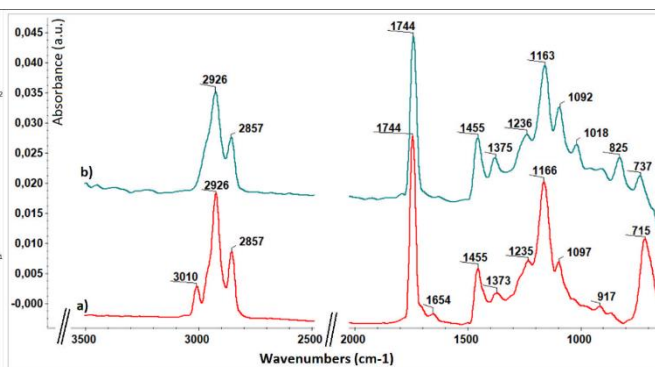


Figure 5.25. Spectrul FTIR a) LALO nemodificat; b) LALO epoxidat (ELALO)

Caracterizarea ligninei modificate (ELnK)

Pentru funcționalizarea LnK cu inele epoxidice a fost aleasă o metodă raportată în literatură [180], descrisă în *Secțiunea 3.2.6*. Spectrul FTIR înregistrat pentru ELnK (*Figura 5.26.b.*) prezintă unele elemente noi în domeniului spectral 1300-1200 cm^{-1} datorită prezenței de noi legături C-O (eter) [180]. De asemenea, benzile de la 1701 – 1596 cm^{-1} se pot atribui grupărilor epoxid și formării legăturilor eter (C-O-C), cu participarea grupărilor fenol și alcool OH din structura ligninei [170].

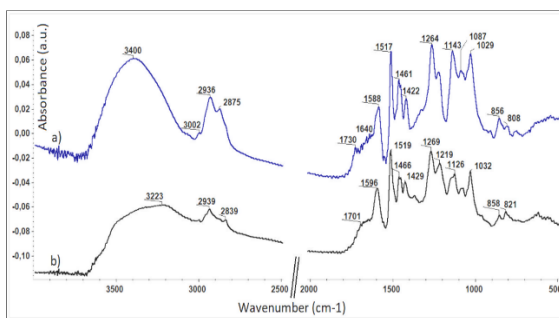


Figura 5.26. Spectrul FTIR a) LnK nemodificată; b) LnK epoxidată (ELnK)

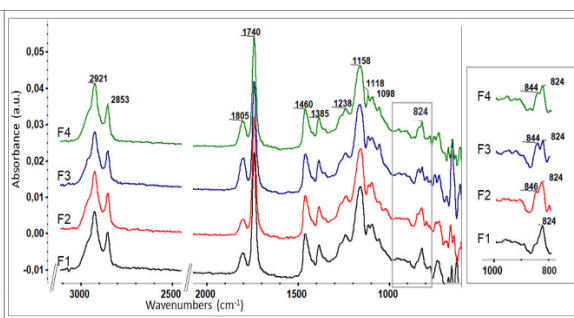


Figura 5.27. Spectrul FTIR al sistemelor F1-F4 nereticulate. Detaliu-reg. spectr. 1000-800 cm^{-1} decupată și mărită

Sinteza și caracterizarea compozitelor ELALO-ELnK

Efectul SDA asupra structurii ELALO

Influența adăugării SDA asupra aranjamentelor structurale ale formulărilor studiate a fost investigată prin spectroscopie FTIR. *Figura 5.27.* prezintă spectrele suprapuse ale sistemelor nepolimerizate F1-F4. Nu a fost observată nicio diferență majoră când spectrele F2-F4 au fost comparate cu sistemul de referință F1.

În fiecare caz F2-F4, este posibil ca moleculele SDA să formeze legături de H cu monomerul ELALO, organizându-i structura, acest tip de legături fiind principalele interacțiuni prin care moleculele DBS pot forma structuri fibrilare. Sistemele DBS-metacrilat de metil raportate [231] indică formarea de legături de H între moleculele DBS și legăturile esterice C=O. Pentru formulările ELALO-DBS (F2), datorită gradului mare de funcționalizare (ELALO), este de așteptat ca DBS-ul adăugat să formeze legături de H cu atomii de oxigen din fragmentele oxiran.

Influența SDA asupra procesului de reticulare (polimerizare)

Figura 5.28. prezintă spectrele FTIR înregistrate pentru materialele de tip ELALO-SDA (F1-F4) după reticulare. Se observă noi benzi de absorbție în regiunea spectrală 1022-1077 cm^{-1} atribuite diferitelor vibrații de întindere și deformare ale legăturilor C-C-O, C-O și O-H, formate în timpul reacției de foto-polimerizare. De asemenea, se pot observa benzile vibrațiilor de întindere O-H pentru toate probele F1-F4, în zona spectrală 3000-3500 cm^{-1} , ca urmare a reacției de deschidere a inelului.

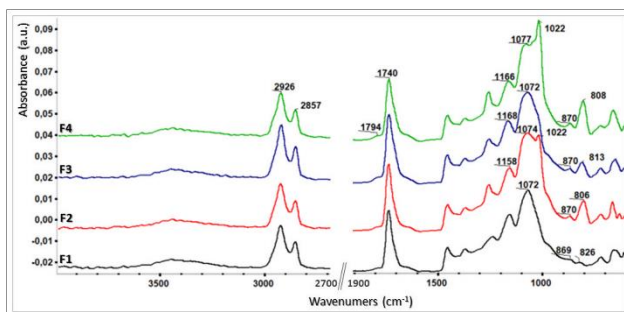


Figure 5.28. Spectrul FTIR al sistemelor ELALO-SDA (F1-F4) reticulate UV

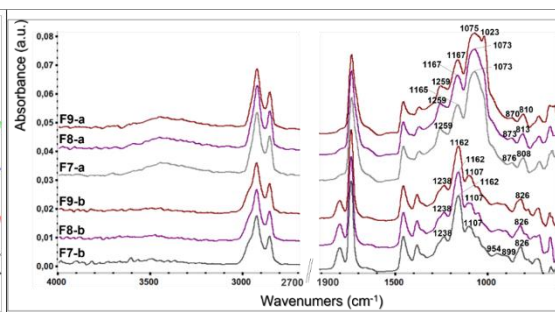


Figure 5.29. Spectrul FTIR al sistemelor ELALO-SDA (F7-F9) b-înainte de UV a-după UV

În **Figura 5.29.** se observă în cazul materialelor reticulate (spectrele F7-a – F9-a) diferențe structurale pentru diferitele SDA încorporate. Spectrele F7-a și F8-a (DBS și Span 60) indică prezența unui maxim de absorbție la 1073 cm^{-1} , în timp ce F9-a (HSA) indică și un al doilea maxim, situat la 1023 cm^{-1} . Modificările din zona 3200-3500 cm^{-1} apărute în spectrele sistemelor foto-polimerizate (F7-a – F9-a) confirmă reacția de deschidere a inelului și formarea de legături O-H.

Conversia grupelor epoxi prin măsurători GF

Valorile GF calculate (**Tabelul 5.9.**) indică o influență ușor pozitivă asupra conversiei inelului epoxidic sub tratament UV. În cazul utilizării Span și HSA pentru sistemele cu 1% ELnK (F8 și F9), au fost obținute cele mai mari valori ale GF conform **Tabelului 5.9.**

Din păcate, pentru sistemele cu 5% ELnK, măsurătorile GF indică o conversie mai scăzută a grupelor epoxidice, din cauza efectului cunoscut pe care lignina și derivații săi îl au asupra radiației UV, acționând ca un agent de blocare a radiației [189,232].

Tabel 5.9. Rezultatele GF, CA, WAD și DMA

Cod Probă	GF (%)^a	CA (°)^b	WAD (%)^c	Tg (°C)^d
F1	97.06 ± 0.49	84.24 ± 2.48	1.27 ± 0.36	64
F2	95.14 ± 0.31	81.72 ± 2.79	1.73 ± 0.20	63
F3	97.32 ± 0.48	102.84 ± 1.06	0.60 ± 0.30	59
F4	96.04 ± 0.83	89.88 ± 1.14	2.11 ± 0.44	61
F5	95.91 ± 0,50	94.50 ± 0.96	2.03 ± 0.30	65
F6	79.41 ± 4,77	70.05 ± 1.58	<i>nedeterminat</i>	<i>nedeterminat</i>
F7	96.60 ± 0,56	84.02 ± 2.48	1.72 ± 0.67	56
F8	97.40 ± 0.46	94.28 ± 2.68	1.02 ± 0.19	60
F9	97.10 ± 0.20	82.56 ± 2.62	2.30 ± 0.19	59
F10	80.66 ± 0.51	88.08 ± 2.46	<i>nedeterminat</i>	<i>nedeterminat</i>
F11	84.18 ± 0.66	87.18 ± 2.00	<i>nedeterminat</i>	<i>nedeterminat</i>
F12	68.05 ± 1,86	82.40 ± 3.08	<i>nedeterminat</i>	<i>nedeterminat</i>

^a – GF = fracția de gel (media a trei măsurători și deviația standard corespunzătoare)

^b – CA = unghiul de contact cu apa (media a trei măsurători și deviația standard corespunzătoare)

^c – WAD = gradul de absorbție al apei

^d – Tg = temperatura de tranziție vitrosă considerată ca maximă a graficelor tan δ

Determinarea caracterului hidrofîl al compoziteror ELALO-ELnK

Proprietățile de umectare la suprafață și în masă au fost investigate prin măsurători ale unghiului de contact (CA) și absorbției de apă (WA, la 24 de ore) (**Tabelul 5.9.**). Valorile CA sunt influențate direct de natura chimică a SDA, Span 60 conducând la materiale cu suprafețe mai hidrofobe în comparație cu proba de referință (103° pentru F3 și, respectiv, 84° pentru F1), în timp ce DBS (F2) a condus la un material mai hidrofîl. Pentru probele cu conținut de ELnK (fără adaos de SDA), s-au obținut valori ale CA cu 10° mai mari (F5) și cu 15° mai mici (F6) pentru o concentrație de aditiv de 1% și respectiv 5%. Acest comportament este, probabil, legat de structura ligninei care conține atât unități hidrofîle, cât și hidrofobe.

Rezultatele obținute în urma măsurătorilor CA sunt în concordanță cu cele calculate pentru studiul de gonflare în apă, F3 și F8 fiind cele mai hidrofobe materialele, atât la suprafață, cât și în masă, ambele conținând ca aditiv cu rol de SDA Span 60.

Analiză morfologică (SEM)

Figura 5.30. prezintă imagini SEM ale sistemelor F1 (martor), F5 (ELALO-1%ELnK), F7-F9 (ELALO-1%ELnK cu F7-DBS, F8-Span, F9-HSA), analizate în fractură, la o mărire de 2000X. Pentru proba de referință (F1) se observă morfologia clasică, a polimerilor derivați de ulei epoxidat. Aceasta nu prezintă modificări majore odată cu adăugarea ELnK (F5). În cazul sistemelor F7-F9 se observă cum fiecare tip de SDA adăugat conduce la modificări de arhitectură sesizabile. Adăugarea de Span 60 (proba F8) conduce la un material uniform, în timp ce HSA (proba F9) determină o arhitectură grosieră (rugoasă), asemănătoare cu morfologia gelurilor obținute din ulei de rapiță cu 2% HSA [233].

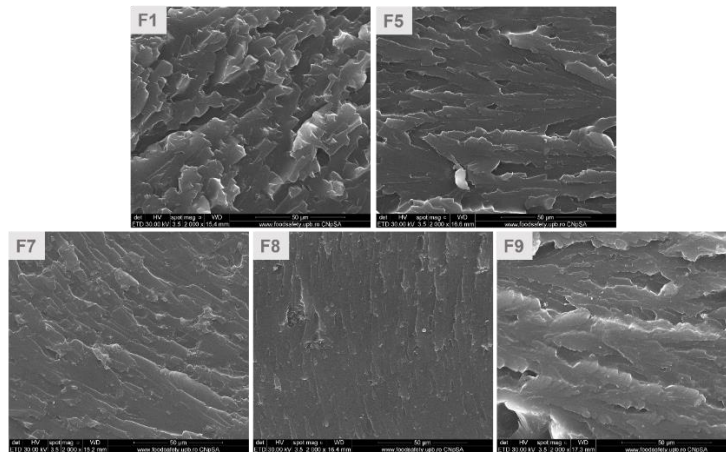


Figura 5.30. Imaginile SEM pentru probele ELALO-SDA (F1, F5, F7 – F9)

Caracterizare termo-mecanică (DMA)

Din curbele DMA înregistrate (**Figura 5.31.**) se poate observa că Span 60 și HSA scad ușor valorile T_g, datorită structurilor cu lanțuri lungi, care pot induce flexibilitate. Pe de altă parte, adăugarea de ELnK nu pare să aibă un efect semnificativ asupra caracteristicilor termo-mecanice ale ELALO, probabil din cauza concentrației mici utilizate (1%). Când au fost utilizate ambele tipuri de aditivi (atât SDA cât și derivatul de lignină), s-a observat aceeași ușoară influență a acestora. Aceste rezultate DMA indică faptul că ELnK nu acționează ca un agent de ranforsare. Comportamentul general observat pentru materialele ELALO-SDA-ELnK studiate, precum și forma termogramelor înregistrate, cu un singur maxim (asociat T_g), reprezintă un indiciu că materialele dezvoltate sunt omogene.

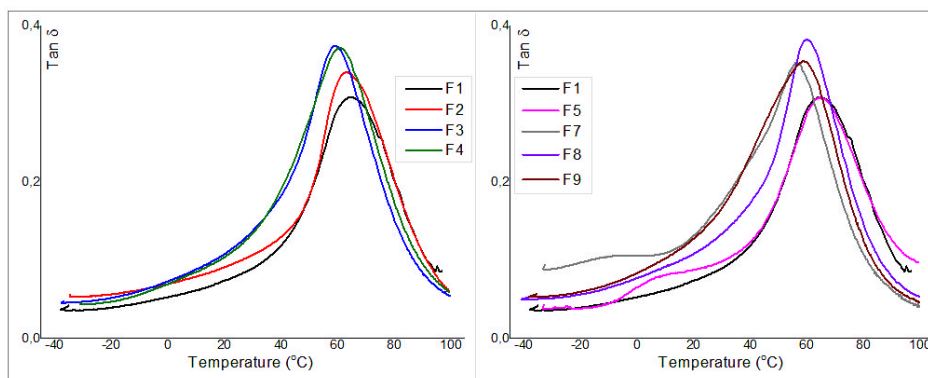


Figura 5.31. Curbele DMA ($Tan \delta$ vs. temperatură) înregistrate pentru materialele pe bază de ELALO.

Influența SDA – grafic stânga și influența ambilor aditivi (SDA & ELnK) – grafic dreapta

Analiză termo-gravimetrică (TGA)

Stabilitatea termică a sistemelor pe bază de ELALO nu a fost afectată dramatic de adaugarea diferitelor tipuri de SDA în primele etape ale studiului de degradare, doar Span 60 (F3) ducând la o scădere ușoară a proprietăților termice în acest prim interval de încălzire. Pe măsură ce experimentul progresează, s-a observat o scădere notabilă, a stabilității termice pentru materialele ELALO-SDA, Span 60 (F3) fiind aditivul care se remarcă prin această influență mai puțin favorabilă (valoarea $Td_{10\%}$ scade cu ~5%, comparând cu proba de referință – F1).

Pentru probele încărcate cu ELnK, F5 și F6, s-a observat un profil de degradare termică îmbunătățit pe întregul interval de temperatură al experimentului, explicat prin prezența ligninei epoxidate.

Tabel 5.10. Rezultatele TGA (atmosfera N_2)

Cod Probă	Pierdere de masă – Td (°C)				Tmax (°C)	Masa reziduală (%, la 700°C)
	3%	5%	10%	50%	Tmax	
F1	168	211	331	407	404	2.18
F2	168	211	324	407	404	2.63
F3	164	201	313	407	404	3.98
F4	167	208	319	407	404	2.46
F5	178	229	333	408	407	3.84
F6	179	235	337	409	414	5.53
F7	175	216	326	408	405	4.21
F8	172	245	335	409	408	4.50
F9	173	232	334	410	407	4.47
F10	176	240	332	408	406	6.25
F11	176	252	332	405	403	3.46
F12	179	250	336	409	404	7.36

Folosirea SDA în sinteza compozitelor ELALO-ELnK aduce o îmbunătățire a stabilității termice, conducând la obținerea unor compozite polimerice omogene. Sistemul cu Span 60 (F8) a înregistrat cea mai bună stabilitate termică.

5. CONCLUZII

Următoarele concluzii au rezultat din studiile prezentate în această lucrare:

1. Optimizarea extracției, pre-tratarea uleiului și caracterizarea lui.

- 1.1. În urma unor experimente preliminare, pentru obținerea LALO a fost aleasă ca metodă extracția asistată de ultrasunete (UAE). În comparație cu metodele convenționale de extracție, UAE este ieftină, rapidă și, prin urmare, eficientă. Extracția de tip Soxhlet, considerată una dintre metodele care asigură un randament foarte ridicat, a fost aleasă ca referință în procesul de optimizare.
- 1.2. Randamentul de extracție a fost variabila dependentă în ecuația de optimizare. Parametrii UAE au fost optimizați folosind o metodă statistică numită metodologia suprafețelor de răspuns (RSM).
- 1.3. Ca parametri variabili, independenți, care influențează randamentul de extracție (Y) au fost aleși următorii factori, fiecare cu trei nivele: raportul solid/lichid (X1), amplitudinea ultrasunetelor (X2) și timpul de extracție (X3). Efectele acestor trei parametri asupra randamentului au fost investigate folosind un model matematic și anume proiectarea (modelul) Box-Bencken. Ecuația polinomială obținută a putut fi utilizată pentru a determina prin calcul randamentul de extracție.
- 1.4. Folosind metodele expuse la punctele 1.1., 1.2. și 1.3. s-au obținut valorile optime ale parametrilor de extracție și în funcție de acestea s-a putut calcula randamentul teoretic. Aceste valori au fost verificate prin comparație cu valorile obținute experimental. Rezultatele acestor comparații au arătat o foarte bună concordanță între randamentul calculat și cel experimental. Valoarea experimentală obținută pentru condițiile optime a fost **96,88%**, ceea ce corespunde unui conținut de ulei de 39,67 g/100 g semințe. Această valoare este în acord cu cea de **97,02%** calculată cu ajutorul modelului (corespunzătoare unui conținut de ulei de 39,73 g/100 g semințe). De asemenea, modelul Box–Behnken a arătat că cei doi factori primari care influențează variabila dependentă au fost timpul de extracție (termenul liniar) și termenul pătrat al raportului S/L.
- 1.5. Uleiul de *Lallemantia* a fost caracterizat cu ajutorul următorilor parametri: indice de aciditate, indice de iod, indice de saponificare și profilul de acizi grași. Metodele folosite au fost: GC-MS, RMN, UV-Vis. Analiza LALO extras a

confirmat un conținut ridicat de acid linolenic (64%), ceea ce conferă uleiului un potențial de aplicare remarcabil ca ulei sicativ.

1.6. Uleiul obținut prin extracție a fost tratat cu două tipuri de adsorbanti, anume argilă și oxid de aluminiu. Îmbunătățirea calității LALO tratat a depins de natura adsorbantului utilizat, de tratamentul preliminar al acestuia și de modul de operare. Astfel, tratamentul cu argilă E-F160 a oferit rezultate mai bune în albire, în timp ce tratamentul cu oxid de aluminiu a dus la scăderea acidității uleiului într-un mod mai eficient. Activarea aluminei cu hidroxid de sodiu s-a dovedit a crește eficiența tratamentului, rezultând valori ale indicelui de aciditate scăzute aproape la zero (0,39 – în cazul tratamentului cu adsorbant de 20%), reducerea acidității, așa cum era de așteptat, fiind mai pronunțată dacă se utilizează o cantitate mai mare de alumina activată.

2. Obținerea de compozite ELO-LnK și ELALO-ELnK. Aplicații.

- 2.1. Uleiul de *Lallemantia* epoxidat (ELALO) s-a dovedit a fi o materie primă adecvată pentru a sintetiza o matrice polimerică.
- 2.2. A fost confirmată posibilitatea de utilizare a ligninei kraft (LnK, ELnK) ca filler într-o matrice pe bază de ELALO și ELO. Lignina a fost aleasă datorită unor avantaje cum ar fi: a) abundența în natură; b) reactivitatea ei specifică, de exemplu datorată grupărilor hidroxil; c) stabilitatea sa remarcabilă; d) posibilitatea de diversificare, de exemplu prin hidroliză sau prin funcționalizare.
- 2.3. Ca agent de reticulare a fost ales Araldite pentru că materialul rezultat prezintă proprietăți superioare, atât în cazul probelor martor cât și al celor cu lignină.
- 2.4. Lignina kraft nefuncționalizată (LnK) s-a dovedit un element important al compozitelor sintetizate conferindu-le o duritate superioară și desemnându-le deci un candidat promițător pentru aplicații de protecție anticorozivă.
- 2.5. În comparație cu lignina nemodificată (LnK), lignina epoxidată (ELnK) pare să permită obținerea unor materiale cu proprietăți încă și mai interesante. Comparând probele cu Araldite, cele cu lignină nefuncționalizată sunt opace (negre), ceea ce sugerează o simplă dispersie mecanică cu un grad redus de afinitate chimică între matrice și filler. Cele cu lignină epoxidată sunt semi-transparente (roșcate); acestea din urmă, deși presupun un pas suplimentar pentru funcționalizarea ligninei, prezintă un filler mult mai bine încorporat. Acest lucru s-a datorat probabil unei reacții chimice între rășină și resturile de lignină, ceea ce a condus

la o continuitate a structurii în întregul compozit. În acest caz este de așteptat un material mult mai puternic și mai stabil.

2.6. Utilizarea surfactanților a îmbunătățit procedeul experimental, conducând la materiale cu o compoziție mai uniformă.

2.7. În cazul reticulării UV au fost obținute probe martor, fără LnK, mai flexibile decât cele cu Araldite, timpul de reticulare fiind de doar 10-15 min. Această abordare, dincolo de avantajele de mediu evidente, este interesantă atât tehnic cât și economic. Pentru continuarea studiilor am decis să nu renunțăm la reticularea UV, pentru a putea beneficia de flexibilitatea pe care această metodă o conferă probelor. Această proprietate este foarte importantă în cazul acoperirii metalelor pentru că ea poate preveni deteriorarea filmului atunci când suportul suferă modificări geometrice sau este supus unor eforturi mecanice.

Compozite ELO-LnK pentru acoperiri anticorozive

2.8. Lignină kraft (LnK) nefuncționalizată a fost încorporată într-un polimer de protecție împotriva coroziunii. Ca matrice pentru lignină s-a folosit rășină pe bază de ulei de in epoxidat (ELO). Aceasta a fost obținută prin dublă reticulare (radiații UV și întărire termică) pentru a asigura o bună dispersie a ligninei în matricea polimerică. Compozitele ELO-LnK au fost caracterizate prin FTIR, TGA, DMA, CA, WAD și SEM.

2.9. Prezența LnK a îmbunătățit termostabilitatea compozitelor. Comportamentul la degradare termică sub gaz inert (N₂) a indicat faptul că, cu cât conținutul de LnK a fost mai mare, cu atât a fost mai bună stabilitatea termică a compozitelor, în timp ce pentru experimentul în aer, materialul cu conținutul de LnK cel mai scăzut (5%) a fost cel mai termostabil.

2.10. Compozitele ELO-LnK au prezentat performanțe promițătoare de protecție anticorozivă. Ele au fost testate ca acoperiri pentru plăcuțe din oțel-carbon, prezentând o creștere semnificativă a eficienței de inhibare a coroziunii (IE). Proba cu 5%-LnK a prezentat cea mai mare IE atât în curbele de polarizare Tafel, cât și în diagramele Nyquist.

Compozite ELALO-ELnK

2.11. Au fost obținute compozite pe bază de ELALO și lignină kraft epoxidată (ELnK). Reticularea a fost realizată folosind exclusiv radiații UV. Pentru o mai bună dispersie a ligninei s-au folosit SDA (agenți de direcționare a structurii).

Compozitele ELALO-ELnK au fost investigate prin FTIR, GF, CA, WAD, SEM, DMA și TGA.

- 2.12. Cele mai bune rezultate ale GF au fost obținute când s-a utilizat Span și HSA pentru sistemele cu 1% ELnK (probele F8 și respectiv F9), ceea ce indică o influență ușor pozitivă a utilizării SDA-urilor asupra conversiei inelului epoxidic sub tratament UV. Creșterea proporției de ELnK conduce la valori GF mai mici, particulele de lignină acționând ca blocați UV.
- 2.13. Rezultatele CA sunt în acord cu WAD calculat, probele F3 (ELALO-Span) și F8 (ELALO-Span-1%ELnK) fiind materialele cele mai hidrofobe. În acest sens, lanțurile lungi de acizi grași C18 ale Span 60 s-au dovedit a fi un avantaj.
- 2.14. Comportamentul general indicat de rezultatele DMA, pentru materialele ELALO-SDA-ELnK studiate, precum și forma termogramelor înregistrate, reprezintă un indiciu că materialele dezvoltate sunt omogene, scopul asociat adăugării SDA fiind astfel atins.
- 2.15. Rezultatele TGA indică proba F8 (ELALO-Span-1%ELnK), între probele cu 1% ELnK, ca având cea mai bună stabilitate termică. Deși probele cu proporție mai mare de ELnK (5%), F10-F12, prezintă proprietăți termice îmbunătățite, influența negativă asupra deschiderii inelului epoxidic (reflectată în valorile GF) constituie un dezavantaj important.

6. Bibliografie selectivă

- [31] Hibbert B. *Experimental design in chromatography: A tutorial review*. Journal of Chromatography B, **2012**, 910, 2-13.
- [32] Ferreira S.L.C., Bruns R.E., Ferreira H.S., Matos G.D., David J.M., Brandao G.C., da Silva E.G.P., Portugal L.A., dos Reis P.S., Souza A.S. & dos Santos W.N.L. *Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods – Review*. Anal. Chim. Acta, **2007**, 597, 179.
- [39] Chira N., Todașcă C., Nicolescu A., Păunescu G. & Roșca S. *Determination of the technical quality indices of vegetable oils by modern physical techniques*. U.P.B. Sci. Bull., Series B, **2009**, Vol. 71, Iss. 4 (3-12).
- [40] Bălănuță B., Lungu A., Hanganu A., Stan L.R., Vasile E. & Iovu H. *Hybrid nanocomposites based on POSS and networks of methacrylated camelina oil and various PEG derivatives*. Eur. J. Lipid Sci. Technol. **2014**, 116, 458–469.
- [44] AOAC. *Acid value of fats and oils*. In Official methods of analysis (16th Ed.). Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, **1995**; 940.28.
- [46] Nguetnkam J.P., Kanga R., Villiéras F., Ekodeck G.E. & Yvon J. *Assessing the bleaching capacity of some Cameroonian clays on vegetable oils*. Applied Clay Science, **2008**, 39, 113–121.
- [47] Kreps F., Vrbikova L. & Schmidt S. *Influence of industrial physical refining on tocopherol, chlorophyll and beta-carotene content in sunflower and rapeseed oil*. Eur. J. Lipid Sci. Technol. **2014**, 116, 1572-1582.
- [51] Salawudeen T.O., Arinkoola A.O., Jimoh M.O. & Akinwande B.A. *Clay Characterization and Optimisation of Bleaching Parameters for Palm Kernel Oil Using Alkaline Activated Clays*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, **2014**, 2, 586-597.
- [170] Ungureanu E., Trofin A.E., Ariton A.M., Jităreanu D.C., Ungureanu O., Gîlcă V., Borș S.I. & Popa V.I. *Applications of epoxidated lignins for bioprotection of lignocellulosic materials*. Cellulose Chem. Technol., **2016**, 50 (1), 77-85.
- [180] Malutan T., Nicu R. & Popa V.I. *Lignin modification by epoxidation*. BioResources, **2008**, 3(4), 1371-1376.
- [181] Bhattacharyya S., Matsakas L., Rova U. & Christakopoulos P. *Melt Stable Functionalized Organosolv and Kraft Lignin Thermoplastic*. Processes, **2020**, 8, 1108.
- [189] Gosselink R.J.A., Snijder M.H.B., Kranenbarg A., Keijsers E.R.P., de Jong E. & Stigsson L.L. *Characterisation and application of NovaFiber lignin*. Industrial Crops and Products, **2004**, 20, 191–203.
- [201] Dastpak A., Yliniemi K., Monteiro M.C.O., Höhn S., Virtanen S., Lundström M. & Wilson B.P. *From Waste to Valuable Resource: Lignin as a Sustainable Anti-Corrosion Coating*. Coatings, **2018**, 8, 454.
- [224] <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Lignin%20type.html> (accesat pe 3/07/2022)
- [225] Patil C.K., Rajput S.D., Marathe R.J., Kulkarni R.D., Phadnis H., Sohn D., Mahulikar P.P. & Gite V.V. *Synthesis of bio-based polyurethane coatings from vegetable oil and dicarboxylic acids*. Prog. Org. Coat., **2017**, 106, 87–95.
- [227] Wang S., Hu Z., Shi J., Chen G., Zhang Q., Weng Z., Wu K. & Lu M. *Green synthesis of graphene with the assistance of modified lignin and its application in anticorrosive waterborne epoxy coatings*. Appl. Surf. Sci., **2019**, 484, 759–770.

- [231] Okesola B.O., Vieira V.M.P., Cornwell D.J., Whitelaw N.K. & Smitha D.K. *1,3:2,4-Dibenzylidene-D-sorbitol (DBS) and its derivatives - Efficient, versatile and industrially-relevant low-molecular-weight gelators with over 100 years of history and a bright future*. *Soft Matter*, **2015**,11, 4768-4787.
- [232] Sadeghifar H. & Ragauskas A. *Lignin as a UV Light Blocker—A Review*. *Polymers*, **2020**, 12, 1134.
- [233] Rogers M.A., Wright A.J. & Marangoni A.G. *Nanostructuring fiber morphology and solvent inclusions in 12-hydroxystearic acid / canola oil organogels*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2009**, 14, 33–42.

7. Diseminare rezultate

Articole publicate în reviste cotate ISI:

- 1) **R.S. Komartin**, R. Stan, B. Bălănuță, N. Chira & A. Hanganu; *Treatment of the oil of *Lallemantia iberica* with activated adsorbents*. **U.P.B. Sci. Bull. Series B**, 2019, Vol. 81, Iss. 4.
- 2) **R.S. Komartin**, M. Stroescu, N. Chira, R. Stan & A. Stoica-Guzun; *Optimization of oil extraction from *Lallemantia iberica* seeds using ultrasound-assisted extraction*. **Food Measure**, 2021, 15, 2010–2020. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00790-w> (IF=3.006)
- 3) **R.S. Komartin**, B. Bălănuță, M.I. Necolau, A. Cojocar & R. Stan; *Composite materials from renewable resources as sustainable corrosion protection coatings*. **Polymers**, 2021, 13, 3792. <https://doi.org/10.3390/polym13213792> (IF=4.967)
- 4) Datele obținute în cadrul **Capitolului 5.3**. urmează să fie înaintate spre publicare.

Lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale:

- 1) **R.S. Komartin**, N. Chira, B. Bălănuță, M. Raicopol & R. Stan; *Epoxidized *Lallemantia iberica* seed oil for novel ecofriendly composite materials*. 20st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCCE 20, 6–9 Septembrie 2017, Poiana Brașov, România.
- 2) **R.S. Komartin**, B. Bălănuță, R. Stan & A. Hanganu; *Anti-corrosion coatings based on crosslinked epoxidized *Lallemantia* oil and lignin*. 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCCE 21, 4-7 Septembrie 2019, Constanța-Mamaia, România.
- 3) **R.S. Komartin**, M. Stroescu, N. Chira, R. Stan & A. Stoica-Guzun; **Lallemantia iberica* seeds oil extraction*. International Chemical Engineering and Material Symposium, SICHEM 2020, 17-18 Septembrie 2020.
- 4) **R.S. Komartin**, B. Bălănuță, M. Necolau & R. Stan; *Epoxidized vegetable oil for anti-corrosion coatings*. 5th International Conference on Chemical Engineering, ICCE 2020, 28-30 Septembrie 2020, Iași, România.
- 5) **R.S. Komartin**, B. Bălănuță & R. Stan; *Composite materials from epoxidized linseed oil and lignin*. International Conference on Smart Materials & Material Engineering”, ICSMME 2021, 28-29 Septembrie 2021, Lisabona, Portugalia.