

ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ “PETRU
PONI” IAȘI

**SISTEME MULTICOMPONENTE CONȚINÂND
PRODUSE LIGNINICE**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific
CSI Dr. Cornelia Vasile

Doctorand
Chimist Oana Chirilă (căs. Rusu)

Mulțumiri

Finalizarea tezei de doctorat reprezintă momentul în care se încheie o etapă importantă din pregătirea profesională. Elaborarea tezei se poate realiza numai sub o îndrumare riguroasă, realizată cu profesionalism, a unei desfășurări susținute a activităților de cercetare și nu în ultimul rând a unor oameni deosebiți care m-au ajutat, m-au susținut și mi-au fost mereu alături.

Întreaga mea recunoștință, cele mai alese sentimente de mulțumire și profund respect conducătorului științific, Prof. CS I Dr. Cornelia Vasile pentru sprijinul acordat pe parcursul elaborării și redactării tezei de doctorat. Sfaturile, discuțiile, încurajările, comentariile, criticile și ideile au constituit un real aport în formarea mea ca cercetător științific.

Mulțumirile mele se adresează de asemenea conducerii Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" pentru sprijinul acordat pe parcursul stagiului de pregătire a tezei de doctorat.

Respect, profundă recunoștință și un gând deosebit domnișoarei CS II Dr. Georgeta Cazacu pentru încrederea acordată, cât și pentru faptul că m-a susținut necondiționat în această perioadă, cu sugestii, sfaturi și cu încurajări.

Întreaga mea considerație și recunoștință colegilor din Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" care au fost alături de mine și care mi-au oferit sprijin pe durata realizării acestei lucrări.

CUPRINS

Obiectivele tezei.....	5
Introducere.....	7
<i>Partea I Studiul de literatură privind sistemele multicomponente care conțin produse ligninice</i>	
Capitolul 1. Compatibilitatea amestecurilor polimere.....	10
1.1. Noțiuni generale de compatibilitate polimer – polimer.....	11
1.2. Compatibilizare polimer sintetic – polimer natural.....	14
Capitolul 2. Materiale compozite pe bază de produse ligninice.....	20
2.1. Materiale compozite polimeri sintetici / materiale lignocelulozice.....	21
2.2. Compatibilizarea polimerilor sintetici cu lignina.....	33
Capitolul 3. Lignina.....	41
3.1. Istoria ligninei.....	41
3.2. Lignina: macromolecula importantă din lemn.....	42
3.3. Structura ligninei.....	42
3.4. Aplicațiile ligninei.....	46
3.5. Tipuri de lignină.....	51
3.6. Modificarea ligninei prin procese fizico-chimice.....	56
<i>Partea II Contribuții proprii la studiul sistemelor multicomponente conținând produse ligninice</i>	
Capitolul 4. Materiale și metode.....	74
4.1. Materiale.....	74
4.2. Procedee de modificare a ligninei.....	78
4.3. Metode de investigație.....	81
4.3.1. Metode de investigație în soluție.....	82
4.3.2. Metode de investigație în fază solidă.....	85
Capitolul 5. Modificarea în condițiile plasmei reci și caracterizarea ligninei Alcell.....	97
5.1. Introducere.....	97
5.2. Spectroscopie XPS.....	98
5.3. Spectroscopia FTIR-ATR.....	101
5.4. Spectroscopia ¹ H-RMN.....	104
5.5. Microscopia electronică cu scanare (SEM).....	106
5.6. Calorimetrie diferențială cu scanare (DSC).....	108
5.7. Termogravimetrie (TG/DTG).....	109
Concluzii.....	110
Capitolul 6. Caracterizarea în soluție a ligninei Alcell.....	113
6.1. Introducere.....	113
6.2. Determinarea maselor moleculare medii.....	114

6.3. Determinarea mărimii particulelor și a potențialului ξ zeta în soluții apoase.....	115
6.4. Determinarea mărimii particulelor și a potențialului ξ zeta în soluții de NaOH.....	118
Concluzii.....	123
Capitolul 7. Grefarea lignosulfonatului de amoniu cu acizi carboxilici și butirolactonă în condițiile plasmă reci.....	125
7.1. Caracterizarea spectrală.....	125
7.1.1. Introducere.....	125
7.1.2. Analiza elementală.....	127
7.1.3. Spectroscopia FTIR-ATR.....	128
7.1.4. Spectroscopia în infraroșu apropiat (NIR) și imagistica chimică în infraroșu apropiat (NIR-CI).....	135
7.1.5. Studii prin rezonanță magnetică nucleară.....	140
7.1.6. Spectroscopia ^1H -RMN.....	141
7.1.7. Spectroscopia ^{13}C -RMN.....	144
7.1.8. Spectroscopia UV-VIS și spectroscopia de fluorescență.....	145
7.1.9. Spectroscopia UV-VIS.....	145
7.1.10. Spectroscopia de fluorescență și microscopia de fluorescență a lignosulfonatului.....	148
7.1.11. Microscopia de fluorescență a lignosulfonatului modificat în plasmă.....	149
7.1.12. Spectroscopia de fluorescență.....	151
7.2. Morfologie.....	153
7.2.1. Microscopia electronică de baleiaj.....	153
7.2.2. Analiza dimensiunilor particulelor.....	155
7.3. Caracterizarea termică a produșilor de lignosulfonat.....	158
7.3.1. Analiza termogravimetrică / analiza termică diferențială (TGA/DTA).....	158
7.3.2. Calorimetria diferențială cu scanare.....	162
Concluzii.....	164
Capitolul 8. Obținerea de compozite polimerice pe bază de poliacid lactic/lignosulfonat modificat în plasmă.....	170
8.1. Introducere.....	170
8.2. Comportarea la prelucrare.....	172
8.3. Comportamentul reologic.....	173
8.4. Aspecte morfologice.....	177
8.5. Spectroscopia FTIR-ATR.....	180
8.6. Proprietăți mecanice.....	181
8.7. Proprietăți termice.....	183
8.7.1. Calorimetrie diferențială cu scanare (DSC).....	183
8.7.2. Termogravimetrie (TG/DTG).....	186

8.8. Proprietățile dielectrice.....	187
8.9. Măsurători ale unghiului de contact.....	196
Concluzii.....	197
Capitolul 9. Piroliza ligninei - metodă posibilă de a obține produse chimice și/sau combustibili.....	203
9.1. Introducere.....	203
9.2. Analiza TG-FTIR/MSD.....	204
9.3. Piroliza.....	208
9.4. Cromatografia de gaz GC-MSD.....	210
Concluzii.....	211
Concluzii generale.....	213
Activitatea științifică în cadrul tezei de doctorat.....	217

Sfârșitul secolului XX a fost marcat pe plan mondial, de criza puternică de resurse de materii prime și resurse energetice, odată cu creșterea agresiunii oamenilor față de mediul înconjurător. Degradarea mediului înconjurător a determinat schimbări semnificative în elaborarea strategiei de cercetare, care trebuie să țină cont de prioritățile economice și ecologice actuale, cum ar fi: reducerea consumului de energie și materiale deficitare și scumpe, precum și micșorarea impactului asupra mediului înconjurător.

Una din direcțiile de cercetare o constituie realizarea **compozitelor polimerice**. *Compozitele polimerice sunt sisteme formate din două sau mai multe component polimerice, ale căror proprietăți se completează reciproc, determinând realizarea unui material cu proprietăți combinate și uneori net superioare celor specifice fiecărui component în parte.*

Compozitele polimerice care conțin polimeri naturali (lignina, lignoceluloze, celuloza) reprezintă segmentul de materiale compozite, care a atras un interes deosebit atât din partea producătorilor cât și a consumatorilor, datorită tehnologiei de fabricație, relativ simple și, la un preț convenabil.

Polimerii naturali prezintă un număr important de caracteristici esențiale, în vederea utilizării lor în diferite domenii. Dintre acestea menționăm: *accesibilitatea, multifuncționalitatea și biodegradabilitatea lor*. **Lignina**, este al doilea component chimic major al biomasei, valoarea complexă a acestui polimer natural fiind dată de anumiți factori cum ar fi: conținut ridicat de grupe funcționale reactive, o bună compatibilitate cu diferiți reactivi chimici uzuali, fiind o sursă direct de compuși fenolici și aromatic. De asemenea, lignina este o materie primă cu un potențial de valorificare ridicat, fiind regenerabilă, puțin poluantă și ieftină. Aceste proprietăți recomandă lignina pentru diverse aplicații, dar totuși, din punct de vedere industrial se înregistrează o anumită stagnare în valorificarea ligninei.

Câteva dintre direcțiile de cercetare și de diversificare a aplicațiilor ligninei, sunt: (a) modificarea chimică și biochimică a ligninei în vederea obținerii de noi produse prin creșterea performanțelor ei și a compatibilității cu alți polimeri; (b) utilizarea produselor de lignină în structuri nanocompozite și/sau în sisteme biologice; (c) testarea

materialelor pe bază de lignină în vederea stabilirii de noi domenii de aplicații; (d) realizarea de studii și cercetări în domeniul obținerii de noi derivați de lignină cu structuri și morfologii complexe și stabilirea domeniilor de aplicații ale acestora; etc.

Lignina nativă sau modificată chimic prin metode clasice sau neconvenționale (plasma rece) poate fi utilizată în realizarea de amestecuri polimerice sau materiale compozite (polimeri naturali/polimeri sintetici) unde acționează ca antioxidant, stabilizator, îmbunătățește proprietățile mecanice și capacitatea de degradare sub acțiunea factorilor de mediu.

Teza de doctorat cu titlul “*Sisteme multicomponente conținând produse ligninice*”, își propune să abordeze noi aspecte privind realizarea de sisteme multicomponente pe bază de produse ligninice care prezintă o compatibilitate satisfăcătoare. Pentru atingerea acestui scop cercetările au fost dirijate pe trei direcții, și anume: (I) studiul funcționalizării/modificării ligninei prin metode neconvenționale; (II) obținerea unor noi sisteme complexe polimerice compatibile care conțin particule de lignină funcționalizate; (III) studiul comportării diferitelor tipuri de lignină la degradare termică.

Teza este structurată în două părți, prima parte cuprinde 3 capitole care sumarizează datele de literatură iar, cea de a doua parte cuprinde 6 capitole unde sunt descrise contribuțiile proprii.

Capitolul 1, 2, 3 prezintă date de literatură privind stadiul actual al cercetărilor referitoare la cele trei direcții de studiu abordate în teză.

Capitolul 4 cuprinde date referitoare la materialele și metodele utilizate în acest studiu.

În **capitolul 5** și **capitolul 6** este prezentată modificarea chimică a ligninei Alcell cu acizi carboxilici (acid lactic, acid oleic, acid butiric) și butirolactona în condițiile plasmei reci cât și caracterizarea acesteia în soluție. Caracterizarea structurală a compușilor obținuți prin spectroscopie XPS, FTIR-ATR, ¹H-RMN și microscopie electronică (SEM), au evidențiat faptul că a avut loc reacția în plasmă în special la suprafața ligninei. Studiul proprietăților termice a indicat faptul că, acțiunea plasmei reci a determinat, și anumite schimbări în masă, în special în cazul tratamentului cu acid butiric și butirolactonă. De asemenea, solubilitatea în soluțiile apoase și alcaline a ligninei fost îmbunătățită.

Capitolul 7 prezintă rezultatele originale referitoare la efectul plasmei reci asupra lignosulfonatului de amoniu în tratamentele cu

acizi carboxilici (acid lactic și acid oleic) și butirolactona. Capitolul este structurat în trei subcapitole și anume: (1) caracterizarea spectrală, (2) caracterizare morfologică și (3) caracterizarea termică a produșilor de lignosulfonat modificați. S-a urmărit introducerea de noi grupe funcționale în structura ligninei, asigurându-se astfel o creștere a reactivității polimerului aromatic natural. Caracterizarea produselor lignosulfonate modificate în condițiile plasmă reci s-a efectuat prin analiza elementală și tehnici spectrale (spectroscopie FTIR-ATR, NIR și NIR-CI, ^1H -RMN și ^{13}C -RMN și UV-Vis și spectroscopie de fluorescență). Rezultatele obținute au indicat faptul că, modificarea a avut loc, fiind un fenomen de suprafață. Schimbări semnificative au fost înregistrate în special pentru cazul tratamentului lignosulfonatului cu acid lactic, indicând faptul că plasma rece a afectat în profunzime proprietățile acestuia.

Capitolul 8 descrie metoda de obținere a compozitelor polimerice pe bază de poliacid lactic/lignosulfonat modificat în plasmă. În acest studiu s-a avut în vedere utilizarea ligninelor modificate (MLS) în plasmă, în compozite cu polimeri din resurse regenerabile (poliacid lactic) cu proprietățile performante. Datele obținute din metodele de investigație (măsurători reologice dinamice, SEM și microscopie optică, spectroscopie FTIR-ATR, măsurători de tensiune-deformare, DSC, TG/DTG, măsurători dielectrice, măsurători de unghi de contact) au demonstrat faptul că, încorporarea lignosulfonatului modificat în plasmă, conduce la: facilitarea dezvoltării procesului de cristalizare, îmbunătățirea comportării la prelucrare, a proprietăților mecanice, la creșterea hidrofiliei și îmbunătățirea comportamentului în câmp electric a matricei de PLA.

Capitolul 9 prezintă piroliza ligninei ca o posibilă metodă de a obține produse chimice și/sau combustibili. În acest capitol s-a urmărit utilizarea ligninei din plop, lignosulfonatului de amoniu și celoligninei ca o alternativă la produsele petroliere, în vederea obținerii de produse chimice cu masă moleculară mică și biocombustibili. Datele obținute prin metodele de investigație (termogravimetrie-spectroscopia FTIR/spectrometria de masă (TG-FTIR/MS) și cromatografia de gaze cuplată cu detectorul selectiv de masă) au subliniat faptul că natura produsului ligninic influențează comportarea sa termică. Astfel, lignosulfonatul de amoniu conduce la un randament mic de gudron și gaze, dar un randament mare de fază apoasă, în timp ce în cazul

celoligninei s-a realizat un randament mare de gudron și gaze, dar un randament mic de fază apoasă. Randamentele în faza apoasă și gudron pentru lignina din plop se află între valorile celorlalte două tipuri de lignine. În produsele de piroliză au fost identificați diferiți produși cu masă moleculară mică, cum ar fi: furfurool, pirocatecol și siringol.

CAPITOLUL 5

Modificarea în condițiile plasmei reci și caracterizarea ligninei ALCELL

5.2. SPECTROSCOPIE XPS

Din spectrele XPS a fost calculată compoziția atomică de suprafață și atribuirea picurilor componentelor C1s și O1s (Tab. 5.1 și Tab. 5.2).

Tabelul 5.1. Compoziția atomică de suprafață a ligninei nemodificate și a ligninelor modificate

Probe	Energia de legătură C1s (eV)	C1s (atomic %)	Energia de legătură O1s (eV)	O1s (atomic %)	O/C
L	284,0	80,2	532,1	19,8	0,246
L/L A	283,9	80,2	532,2	19,8	0,246
L/O A	283,8	75	532,1	25,0	0,333
L/B A	283,9	76,4	532,2	23,6	0,309
L/B L	284,0	78,5	531,5	21,5	0,274

Tabelul 5.2. Atribuirea picurilor elementelor prezente pe suprafață (carbon și oxigen)

Simbol/Energia de legătură	Grupa funcțională	L (atomic %)	L/LA (atomic %)	L/OA (atomic %)	L/BA (atomic %)	L/BL (atomic %)
Carbon						
C1/283,82	C-C sau/și C-H	65,29	62,93	51,71	54,42	55,67
C2/285,02	C-OR sau C-OH	24,05	24,36	25,93	26,51	27,56
C3/285,86	C=O sau/și HO-C-OR	9,39	10,71	19,40	17,49	15,47

C4/287,86	O–C=O	1,27	2,00	2,96	1,58	1,30
Oxigen						
O1/531,07	O–H	20,96	20,06	17,40	18,17	23,42
O2/532,24	R–C=O	74,64	70,22	78,94	78,97	74,63
O3/533,73	O–C=O	4,40	9,72	3,66	2,86	1,95
Gradul mediu de modificare	-	-	>4,3	17	13,3	11,7

Expunerea în plasmă a condus la pierderi în masă foarte mici, iar modificările compoziției chimice pe suprafața polimerului s-au reflectat prin scăderea procentului de C1s pentru toate ligninele modificate. În mod corespunzător, această scădere a procentului de carbon este însoțită de o creștere a procentului de oxigen.

Prin deconvoluția spectrelor XPS ale C1s s-au obținut spectrele de înaltă rezoluție în care au fost evidențiate patru vârfuri componente la aproximativ 285 eV, 286,5 eV, 288 eV și 289 eV, pentru atomii chimici de carbon neechivalenți: atomilor de carbon C1 legați doar la un atom de carbon sau hidrogen: C–C, C–H; atomi de carbon C2 legați la un singur atom de oxigen: C–OR sau C–OH; atomi de carbon C3 legați la doi atomi de oxigen necarbonil sau la un singur atom de carbon de carbonil: C=O, HO–C–OR și respectiv atomi de carbon C4 legați la un carbonil și un oxigen necarbonilic: O–C=O (Tabelul 5.2.).

În cazul atomului de O1s prin deconvoluție au fost găsite trei picuri componente atribuite la: O1/531,07 pentru –OH, O2/532,24 pentru R–C=O, și O3/533,73 pentru O–C=O. Rezultatele XPS demonstrează că gradul mediu de modificare determinat pe baza datelor XPS variază în ordinea:

L/LA (> 4,3) < L/BL (11,7) < L/BA (13,3) < L/OA (17 %).

5.3. SPECTROSCOPIA FTIR-ATR

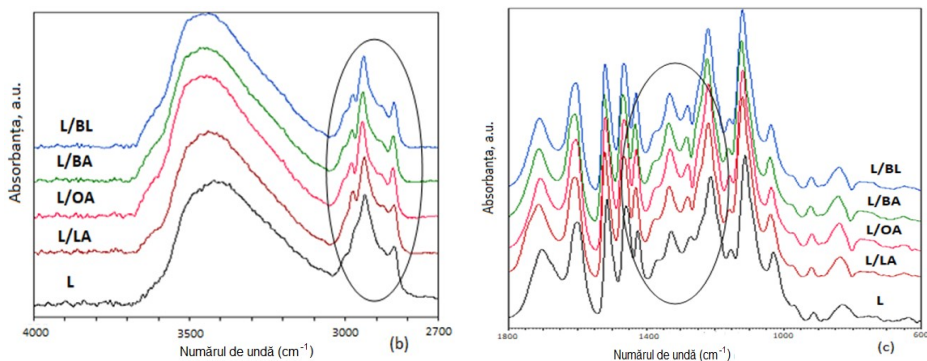


Figura 5.2. Spectrele FTIR-ATR ale ligninei ALCELL nemodificate (L) și ligninelor modificate (L/LA, L/OA, L/BA și L/BL): (a) spectrele totale și în regiunile spectrale selectate (b) 2700 – 4000 cm^{-1} ; și (c) 600 – 1800 cm^{-1}

Apar mici diferențe în regiunea 2800 – 3000 cm^{-1} prin prezența benzii la 2970 cm^{-1} și, de asemenea, prin creșterea ușoară a intensității benzii (Figura 5.2b). Această bandă este atribuită grupărilor metil și metilen în lanțurile de acid carboxilic sau în structura butirolactonei, ceea ce indică atașarea acestora la molecula de lignină. În regiunea 3050 – 3650 cm^{-1} atribuită în principal grupărilor –OH, lignina prezintă o bandă la 3420 cm^{-1} , în timp ce pentru ligninele modificate benzile de absorbție –vOH au o intensitate mai mică și sunt ușor deplasate la valori mai mari de lungime de undă.

În cazul probelor L/BL și L/BA (Figura 5.2c), se observă diferențe ale intensităților benzilor de absorbție la 1720 cm^{-1} atribuite grupărilor C=O, la 1340 cm^{-1} vibrațiile de deformare ale grupării CH, și la 1270 cm^{-1} corespunzătoare inelului de tip guaiacil, plus vibrația de întindere C=O, ultima bandă poate, de asemenea, să aparțină și agenților de modificare. În intervalul 1750 – 1200 cm^{-1} , spectrele L/LA și L/OA sunt similare cu spectrul L.

5.4. SPECTROSCOPIA ^1H -RMN

Prin spectroscopia ^1H -RMN s-au identificat semnale corespunzătoare: acid carboxilic (δ 12,6 – 13,5 ppm), aldehydă (9,4 – 10,0 ppm), hidroxil fenolic (8,0 – 9,4 ppm), β -5 hidroxil fenolic (8,99 ppm), hidroxil fenolic de tip siringil C5 (8,0 – 8,5 ppm), protoni aromatici (6,6 – 7,8 ppm) și structuri aromatice și protoni alifatici.

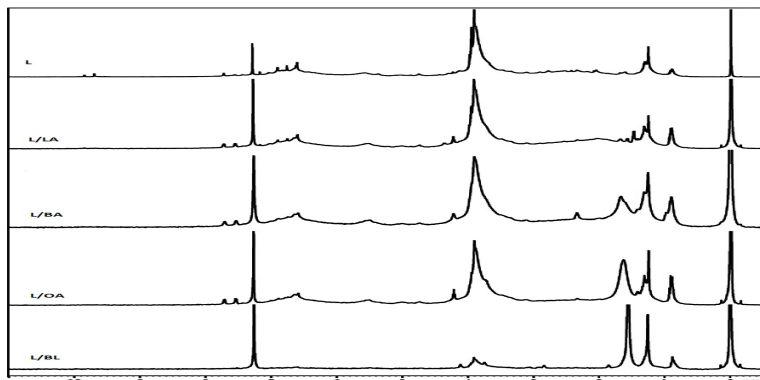


Figura 5.3. Spectrele ^1H -RMN de lignină (L) și lignină modificată (L/OA, L/BA, L/LA, L/BL) în condițiile plasmă reci.

Spectrele ligninelor evidențiază modificări structurale în macromoleculele de lignină prin prezența semnalelor cu intensități diferite în regiunile: 0,8 – 2 ppm datorită protonilor din structuri alifatic saturate și protoni metoxilici de 3,7 – 3,9 ppm (Figura 5.3).

CAPITOLUL 6

Caracterizarea în soluție a ligninei ALCELL

6.2. DETERMINAREA MASELOR MOLECULARE MEDII

Tabelul 6.2. Masa moleculară medie gravimetrică (M_w) și al doilea coeficient virial (A_2) pentru lignină și probele de lignină modificate în condițiile plasmă reci

Probe	M_w (kDa)	A_2 ($\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{g}^{-2}$) 10^3
L	15,62	1,04
L/LA	13,53	3,79

L/OA	13,59	2,39
L/BA	7,22	4,35
L/BL	2,32	-1,81

Datele indică faptul că, masa moleculară medie a ligninei ALCELL nu este influențată prea mult de modificarea cu acid lactic (LA) și acid oleic (OA), dar este redusă drastic prin modificarea cu acid butiric (BA) și butirolactonă (BL). Creșterea semnificativă a celui de-al doilea coeficient virial, pentru ligninele modificate înseamnă o interacțiune mărită cu solventul (apa) datorită încorporării grupărilor carboxilice. În cazul probei L/BL al doilea coeficient virial are valori negative, interacțiunile cu solventul fiind minimizate.

6.3. DETERMINAREA MĂRIMII PARTICULELOR ȘI A POTENȚIALULUI ZETA ÎN SOLUȚII APOASE

Curbele de distribuție a dimensiunilor particulelor sunt bimodale în toate cazurile, valorile dimensiunilor particulelor (Z) fiind cuprinse între 150 nm și 400 nm pentru primul pic, în timp ce pentru cel de-al doilea dimensiunea Z variază de la 800 nm la 6500 nm (Tabelul 6.3).

Tabelul 6.3. Analiza mărimii particulelor, potențialul zeta și conductivitatea ligninei și ligninelor ALCELL modificate cu acizi carboxilici și butirolactonă în apă la pH = 5,5

Probe	Z-mediul (nm)	PDI	Media potențialului zeta (mV)	Conductivitatea (mS/cm)
L	1850	0,245	-33,2	0,0510
L/LA	1220	0,434	-31,5	0,0120
L/OA	1150	0,502	-30,2	0,0359
L/BA	1260	0,317	-29,9	0,0330
L/BL	1310	0,431	-27,4	0,0324

Valoarea medie a potențialului zeta și a conductivității a scăzut după modificarea prin expunere în plasma rece a ligninei. Prin modificarea ligninei în condiții plasmei reci dispersia particulelor în apă este mai

bună și mai stabilă decât cea a ligninei. Toate aceste rezultate indică faptul că, tratamentul cu plasmă a acționat atât la suprafață cât și în masa particulei de lignină.

6.4. DETERMINAREA MĂRIMII PARTICULELOR ȘI A POTENȚIALULUI ZETA ÎN SOLUȚII DE NAOH

Valoarea medie Z a dimensiunilor se mărește odată cu creșterea pH-ului pentru toate probele, cu excepția L/OA pentru care dimensiunea particulelor prezintă o variație nesemnificativă (Figura 6.7).

Potențialul zeta scade cu creșterea pH-ului până la $\text{pH} = 10$ (Figurile 6.7 și 6.8). Valorile cele mai scăzute ale potențialului zeta sunt caracteristice pentru proba de lignină nemodificată și cea mai ridicată pentru proba L/LA. Se poate concluziona că ligninele modificate în plasmă rece prezintă o stabilitate mai bună decât proba de lignină nemodificată.

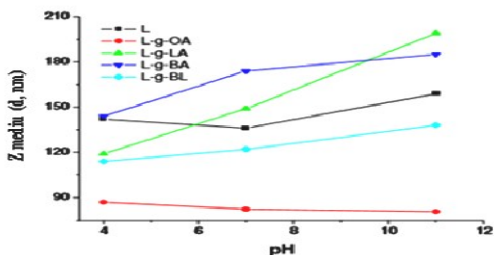


Figura 6.7. Variația valorilor Z -mediu în funcție de pH-ul soluțiilor

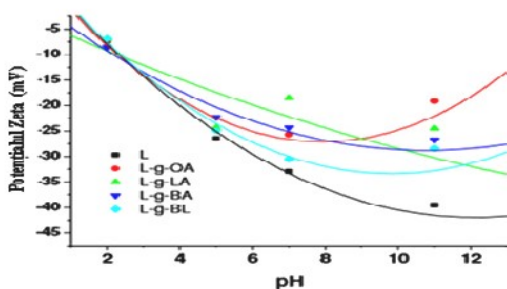


Figura 6.8. Potențialul Zeta în funcție de pH-ul soluțiilor de lignină și a ligninelor modificate în condițiile plasmei reci

CAPITOLUL 7

Grefarea lignosulfonatului de amoniu cu acizi carboxilici și butirolactonă în condițiile plasmă reci

Prođușii pe baza de lignosulfonat tratat în plasmă (ALS-LA, ALS-OA, ALS-BL) sunt pulberi de culoare brun închis, solubili în apă, soluții alcaline, alcool metilic, și insolubili în solvenți organici uzuali: eter etilic, acetonă, etanol, cloroform. Acest aspect reprezintă prima diferență față de produșii rezultați prin modificarea în plasmă în aceleași condiții a ligninei Alcell, care sunt insolubili în apă, formând suspensii.

7.1.3. SPECTROSCOPIA FTIR-ATR

Spectrele FTIR-ATR pentru lignosulfonatul modificat (MLS) (Figura 7.3) par a fi "similare" cu spectrul ALS, benzile caracteristice comune diferind prin intensitatea ușor modificată în raport cu cele ale ALS.

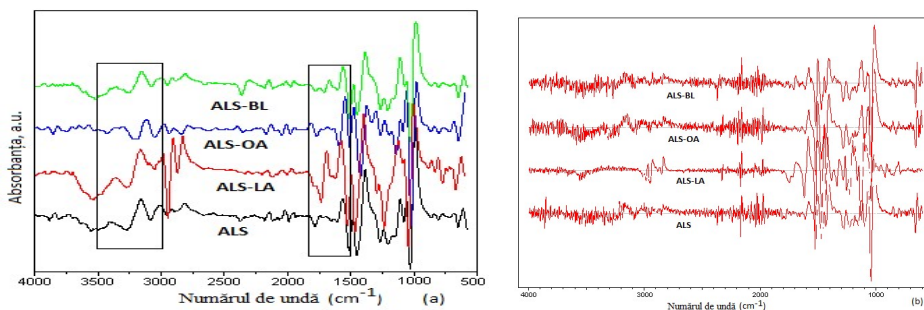


Figura 7.3. Spectrele FTIR-ATR (a) și derivata de ordinal întâi a spectrelor (b) compușilor studiați.

În spectrele probelor de lignosulfonat modificat (MLS) au fost identificate și benzi de vibrație specifice. Aceste observații reflectă schimbări structurale semnificative care au avut loc în timpul tratamentului cu plasmă.

7.1.7. SPECTROSCOPIA ^{13}C -RMN

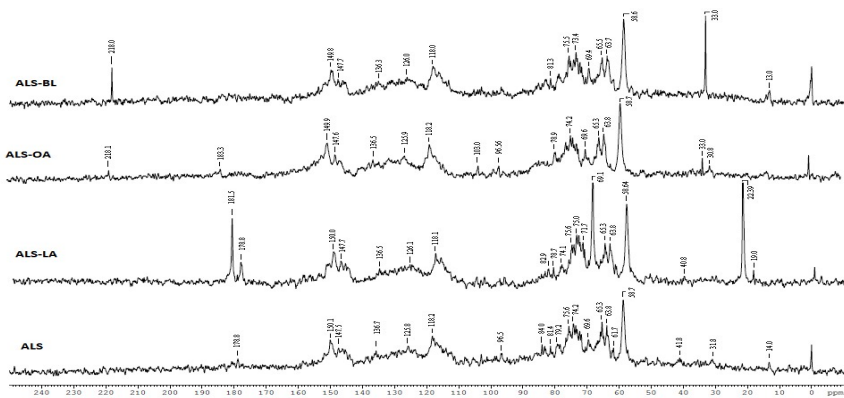


Figura 7.12. Spectrele ^{13}C -RMN ale lignosulfonatului de amoniu modificat

Din figura 7.12 se observă că spectrele au fost împărțite în mai multe regiuni corespunzătoare grupărilor chimice: C alchil (10,0 – 42,0 ppm), -O-alkil-C (58,6 – 84,0 ppm), C aromatic (95,0 – 155,0 ppm) și grupări carbonil. Distribuția grupărilor funcționale este supusă diferitelor variații ale intensității semnalelor, care constau într-o creștere a regiunii C alifatic (în principal - CH_3 , - CH_2 , - CH) și o ușoară scădere a domeniului C aromatic.

Spectrul ^{13}C -RMN al probei ALS-LA prezintă accentuarea vârfurilor la 22,4 ppm, 63,8 – 82,9 ppm și 181,5 ppm corespunzătoare grupărilor C alchil, datorită legării lanțurilor de acid lactic la catena laterală a unităților lignosulfonate.

7.2.2. ANALIZA DIMENSIUNILOR PARTICULELOR

Tabel 7.12. Masa moleculară medie și al doilea coeficient virial pentru lignosulfonatul modificat (MLS)

Proba	Mw (kDa)	$A_2 \times 10^{-3}$ (mL, mol g ⁻²)
ALS	167	2,45
ALS-LA	325	1,51
ALS-OA	969	2,50
ALS-BL	1385	2,76

Rezultatele din Tabelul 7.12, indică faptul că, valorile Mw ale probelor modificate ALS cresc după tratamentul cu compuși organici în condițiile plasmei reci.

Al doilea coeficient virial (A2) crește ușor pentru probele ALS-OA și ALS-BL, indicând o interacțiune cu solventul (apa) sau între particule care conduc la aglomerări, în timp ce valoarea pentru ALS-LA scade, probabil datorită unei forțe de respingere față de solvent.

Tabelul 7.13. Datele analizei dimensiunilor particulelor probelor studiate

Proba	Z-mediu (d,nm)	PDI
ALS	245	0,49
ALS-LA	370	0,74
ALS-OA	400	0,72
ALS-BL	277	0,69

Se poate remarca că valoarea Z-mediu crește după tratamentul în plasmă. Indicele de polidispersitate crește de aproximativ două ori, indicând o distribuție mai uniformă a dimensiunii particulelor.

Concluziile sunt sumarizate astfel:

<i>Diferențe și asemănări între cele două tipuri de lignină utilizate</i>	
Lignina Alcell (L)	Lignosulfonat de amoniu (ALS)
<ul style="list-style-type: none"> ⌘ Pulbere fină de culoare brun deschis ⌘ Insolubilă în apă ⌘ Solubilă în alcool etilic, eter etilic și cloroform ⌘ Are masă moleculară mică 	<ul style="list-style-type: none"> ⌘ Pulbere de culoare brun închis ⌘ Solubilă în apă ⌘ Insolubilă în solvenți organici ⌘ Are masă moleculară medie
<ul style="list-style-type: none"> ⌘ Este un compus hidrofob (unități fenilpropanice legate între ele prin legături eterice și de carbon, OH_{ar}, OH_{al}, grupe carbonil) ⌘ Compoziție chimică: 65,13% C, 5,72% H, 31,15% O, 19% OCH₃ 	<ul style="list-style-type: none"> ⌘ Este un compus hidrofob (unități fenilpropanice legate între ele prin legături eterice și de carbon, OH_{ar}, OH_{al}, grupe carbonil) / hidrofîl (grupe sulfonice, carboxilice) ⌘ Compoziție chimică: 47,82% C, 5,33% H, 2,73% N, 4,99%

	S, 39,13% O, 8,35% OCH ₃
PRODUȘI MODIFICAȚI în condițiile plasmei reci la presiune atmosferică	
L/AL; L/AO; L/AB; L/BL	ALS/AL; ALS/AO; ALS/BL
OBSERVAȚII	
Modificarea în condițiile plasmei reci a avut loc în special la suprafață.	
Reactivitatea diferă funcție de natura produsului ligninic și de reactivul utilizat.	
Spectrele FTIR-ATR a produselor de ligninice modificate relevă faptul că prezintă caracteristici comune cât și vibrații particulare pentru fiecare tip de lignină, indicând contribuția specifică a unităților monolignol și a grupelor funcționale. Intensitatea benzilor variază semnificativ între probe.	
Spectrele RMN ale ligninelor grefate evidențiază modificări structurale datorate reacțiilor de grefare. Intensitatea semnalelor este diferită funcție de reactiv.	
Gradul mediu de modificare variază în ordinea: L/AO > L/AB > L/BL > L/AL	Gradul de modificare variază în ordinea: ALS-AL > ALS-BL > ALS-AO
Probele modificate în condițiile plasmei reci au prezentat o mai bună stabilitate termică decât proba ligninică nemodificată.	
Proprietățile termice indică faptul că modificarea în condițiile plasmei reci a ligninei Alcell a determinat și unele schimbări în masă; mai ales pentru modificarea cu acid butiric și butirolactonă.	Proprietățile termice au evidențiat schimbări semnificative, în special în cazul tratamentul cu acid lactic, indicând faptul că plasma rece a afectat și proprietățile în masa macromoleculi de lignosulfonat.
Prin modificarea în condițiile plasmei reci, solubilitatea ligninei Alcell în soluțiile apoase cu pH variat a fost îmbunătățită.	

CAPITOLUL 8

Obținerea de compozite polimerice pe bază de poliacid lactic/lignosulfonat modificat în plasmă

8.2. COMPORTAREA LA PRELUCRARE

Valorile caracteristice evaluate pentru procesul de prelucrare a compozitelor PLA/MLS depind de tipul MLS. Caracteristicile de prelucrare sunt crescute pentru toate compozitele care conțin MLS, cu excepția celei cu LS-LA datorită dimensiunii particulelor și masei moleculare medii crescute și a interacțiunilor puternice dintre componenți, așa cum s-a constatat din studiul DLS și FTIR.

Tabelul 8.1. Caracteristicile procesului de topire a PLA și a compozitelor sale cu lignosulfonat modificat

PLA amestecuri	TQ _{max} (Nm)	TQ _{1min} (Nm)	TQ _{5 min} (Nm)	TQ _{pnal} (Nm)
PLA	66,4	17,2	13,3	10,2
PLA/LS	94,0	19,8	12,7	11,2
PLA/LS-LA	52,2	13,8	6,4	4,4
PLA/LS-OA	101,4	20,3	13,1	11,8
PLA/LS-BL	47,4	22,1	12,3	10,4

Compozitul PLA/LS-LA prezintă o mai bună compatibilitate între componentele sale deoarece toate valorile cuplului de torsiune sunt mai mici decât celelalte, în timp ce PLA/LS-OA prezintă cele mai înalte valori ale cuplurilor de torsiune, datorită lanțului mai lung al acidului oleic.

8.3. COMPORTAMENTUL REOLOGIC

În general, încorporarea lignosulfonaților (figura 8.1) îmbunătățește curgerea biocompozitelor comparativ cu PLA, rezultate mai bune fiind obținute în cazul biocompozitei PLA/LS-LA, pentru care G' , G'' și vâscozitatea dinamică complexă au valorile cele mai scăzute. Adăugarea MLS diminuează modulul de stocare G' . Modulul de

pierdere G'' este cunoscut a fi mai puțin sensibil la structura internă a materialului decât modulul de stocare. Modulul de stocare (G') (Figura 8.1a) și modulul de pierdere (G'') (Figura 8.1b) cresc cu frecvența unghiulară; relaxarea lanțurilor se produce lent la frecvențe joase decât la frecvențe unghiulare ridicate, lanțurile polimerice nu au timp suficient pentru a fi reorientate, astfel ca moduli să crească. Comportarea newtoniană caracteristică vâscozității topitului PLA se extinde la frecvențele unghiulare ridicate atunci când lignosulfonații modificați sunt încorporați în matricea PLA (Figura 8.1c). Toate biocompozitele au o vâscozitate dinamică mai scăzută decât PLA, cele mai mici valori fiind înregistrate pentru proba PLA/LS-LA în concordanță cu comportamentul de prelucrare.

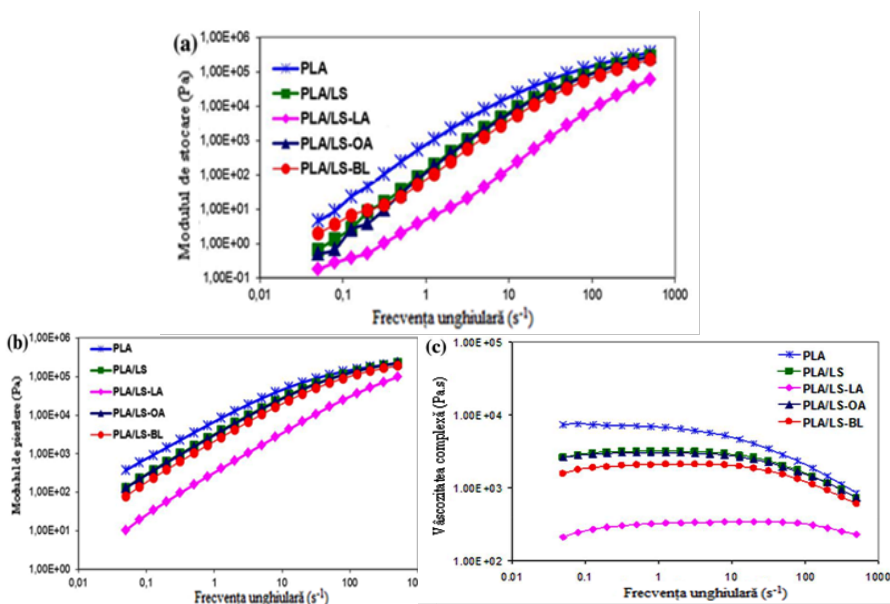


Figura 8.1. Variația modului de stocare (a) a modului de pierdere (b) și a vâscozității complexe (c) funcție de frecvența unghiulară

8.6. PROPRIETĂȚI MECANICE

Modulul Young a crescut pentru toate tipurile de lignosulfonați modificați încorporați în matricea PLA, în principal pentru materialul compozit conținând LS-OA, în timp ce rezistența la rupere este ușor crescută pentru compozitele PLA/LS-OA și PLA/LS-BL. Alungirea la rupere a scăzut de 4 ori față de cea a PLA și s-a obținut aproximativ

aceeași valoare pentru toate compozitele (Tabelul 8.4). Se poate concluziona faptul că, compacticitatea materialelor a crescut.

Tabelul 8.4. Proprietățile mecanice ale PLA și a compozitelor sale cu LS sau lignosulfonații modificați

Probe	Modulul Young (MPa)	Rezistența la rupere (MPa)	Alungirea la rupere (%)
PLA	2587,6	58,8	8,3
PLA/LS	3040,1	57,4	2,7
PLA/LS-LA	3077,1	52,9	2,1
PLA/LS-OA	3347,2	63,9	2,2
PLA/LS-BL	2954,5	61,4	2,8

8.7.2. TERMOGRAVIMETRIE (TG/DTG)

Toate probele prezintă o singură etapă de descompunere care are loc într-o regiune mai largă de temperatură în cazul PLA față de cele ale compozitelor. Se poate remarca cu ușurință o creștere a temperaturii de începere (T_i) a procesului de descompunere a biocompozitelor în raport cu cea a PLA pur, de la 321,1 °C la 330,4 °C, cu cea mai mare creștere pentru compozitele care conțin MLS modificat cu butirolactonă (Tabelul 8.6). Această creștere corelată cu o pierdere de masă mai mică (ΔW de 98,3 % pentru PLA față de 94,4 – 92,3 wt% pentru compozite) înseamnă o ușoară creștere a stabilității termice.

Tabelul 8.6. Date termogravimetrice ale PLA pur și a compozitelor sale cu LS și MLS

Probe	T_i (°C)	T_m (°C)	T_f (°C)	ΔW (%)	Masa reziduală la 700 °C (%)
PLA	321,1	376,7	390,9	98,30	0,48
PLA-LS	324,3	364,6	378,8	94,39	1,74
PLA-LS-LA	326,9	368,5	381,5	92,28	4,46
PLA-LS-OA	328,3	362,4	374,7	92,90	3,06
PLA-LS-BL	330,4	364,5	379,6	93,46	2,08

8.8. PROPRIETĂȚILE DIELECTRICE

În figura 8.8 este prezentată o evoluție comparativă a constantei dielectrice, ϵ' , cu frecvența la 30 °C, pentru toate compozitele investigate. La 10 kHz, constanta dielectrică variază între 3,4 și 4,2, fiind mărită pentru toate compozitele care conțin LS și MLS (PLA/LS, PLA/LS-OA, PLA/LS-BL și PLA/LS-LA) în comparație cu PLA pur. Cea mai mare creștere a constantei dielectrice o prezintă materialul compozit PLA/LS-BL. Constanta dielectrică mărită a compozitelor PLA/LS sau MLS a demonstrat proprietăți dielectrice îmbunătățite ale acestor materiale.

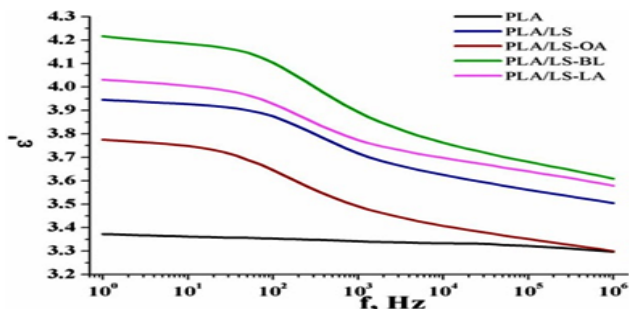


Figura 8.8. Dependența constantei dielectrice ϵ' față de frecvență pentru toate probele măsurate la 30 °C

Figura 8.9 prezintă dependența de frecvență a părții imaginare a permitivității complexe la o temperatură de 30 °C, pe o scară dublă logaritmică. Compozitele PLA/LS sau MLS au un comportament similar, în timp ce PLA pur oferă valori mai scăzute. Constanta dielectrică ϵ' trebuie să aibă valori numai pentru frecvențe cu părți imaginare pozitive. La o anumită frecvență, partea imaginară a ϵ' duce la pierderea de absorbție dacă este pozitivă (în convenția semnelor de mai sus) și se mărește dacă este negativă.

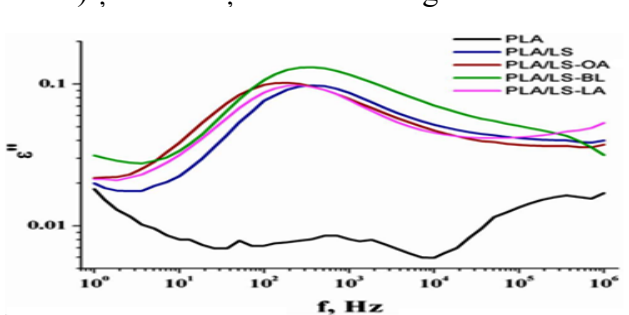


Figura 8.9. Dependența de frecvență ε'' pentru toate probele măsurate la 30 °C

8.9. MĂSURĂTORI ALE UNGHIULUI DE CONTACT

Unghiul de contact se modifică în general, în funcție de polaritatea lichidului testat (Tabelul 8.8).

Tabelul 8.8. Influența încorporării lignosulfonaților asupra valorilor unghiului de contact

Proba	Unghiul de contact (grade)		
	Apă	Formamidă	Diiodometan
PLA	77,81	60,44	43,71
PLA/LS	70,73	44,82	48,84
PLA/LS-LA	74,06	64,04	37,31
PLA/LS-OA	79,96	58,52	43,47
PLA/LS-BL	73,74	46,62	45,96

În cazul utilizării unui solvent polar ca apa, unghiul de contact scade atunci când se introduc lignosulfonații în matricea PLA, dovedind creșterea caracterului hidrofил. Biocompozitele care conțin MLS prezintă diferite proprietăți de suprafață funcție de tipul de modificare al acestora, dar toate măresc polaritatea suprafeței materialelor.

Încorporarea LS și MLS în compozite pe bază de PLA determină creșterea componentei polare a energiei libere de suprafață prin termenii donori și acceptori, în timp ce componenta Lifshitz van der Waals rămâne aproximativ constant.

Tabelul 8.9. Influența încorporării diferitelor tipuri de lignină în matricea de PLA asupra: energia liberă totală de suprafață γ^{total} , componenta Lifshitz van der Waals γ^{LW} , componenta acid/bază γ^{AB} , componenta donor de electroni γ^+ și componenta acceptoare de electroni γ^- ai energiei libere totale de suprafață.

Probe	γ^{total} (mJ/m ²)	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^{AB} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)
PLA	45,37	37,70	0,44	0,01	8,88
PLA/LS	42,40	34,92	7,48	1,81	7,71

PLA/LS-OA	39,41	37,82	1,58	0,10	6,03
PLA/LS-BL	42,33	36,49	5,83	1,42	6,00
PLA/LS-LA	46,21	40,94	5,28	0,45	15,54

CAPITOLUL 9

Piroliza ligninei - metodă posibilă de a obține produse chimice și/sau combustibili

9.3. PIROLIZA

Analiza TG-FTIR/MS evidențiază formarea secvențială a compușilor de degradare termică. La descompunerea ligninei de plop (figura 9.2) se diferențiază eliberarea acidului acetic rezidual imediat după pierderea umidității și formarea acidului acetic pirolitic la aproximativ 350 °C. Apa pirolitică se formează în două etape, la ~ 290 și 350 °C, simultan cu eliberarea de CO₂, acesta din urmă având o etapă de formare și la ~ 450°C.

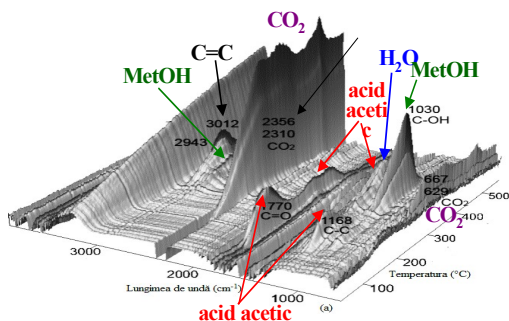


Figura 9.2. Analiza TG-FTIR/MS a probei de lignină de plop

Produsele de degradare condensate au constat din trei fracțiuni, și anume gudron, ulei și faza apoasă. Raportul de volum gudron/ulei/fază apoasă a fost de aproximativ 12,1/51,5/36,4 pentru lignina de plop și de aproximativ 17,6/23,6/58,8 pentru celolignină (Figura 9.5.).

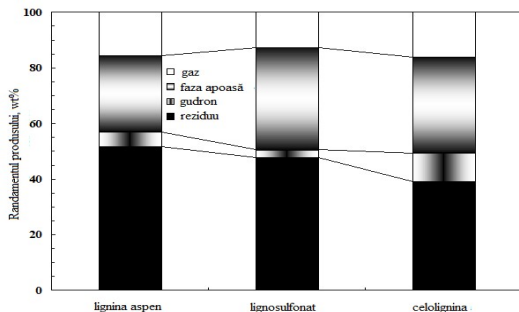


Figura 9.5. Randamentul produsului de piroliză al ligninelor

Produsele de piroliză sunt: 3 – 10 % gudron, 27 – 37 % fază apoasă și 12,5 – 16 % gaze, în timp ce 39 – 52 % din masa inițială a rămas în interiorul reactorului ca reziduu de carbon.

9.4. CROMATOGRAFIA DE GAZ GC-MSD

Produsele de piroliză au constat în principal în fenol, guaiacol, pirocatechol și siringol și derivatele lor, care au provenit din degradarea unităților structurale principale ale ligninelor (Figura 9.7). Acești compuși au apărut în zona indicilor de carbon $n-C_{10} - n-C_{18}$ în curbele NP-gram (în intervalul echivalent de timp de retenție în cromatogramele GC).

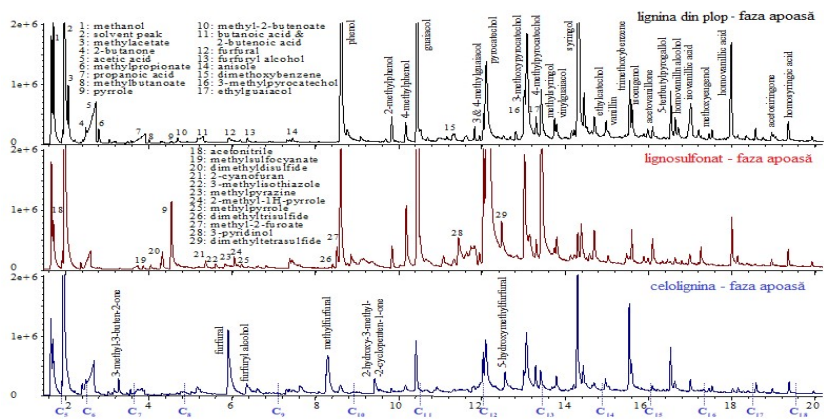


Figura 9.7. Cromatogramele GC-MSD și compușii principali identificați în fracțiunile apoase de la piroliza ligninelor

CONCLUZII GENERALE

Rezultatele obținute în această lucrare au condus la următoarele concluzii generale:

ℵ Modificarea celor două lignine (lignin ALCELL și lignosulfonatul de amoniu) în condițiile plasmei reci cu acizi carboxilici (acid lactic, acid oleic, acid butiric) și butirolactona au indicat faptul că modificarea a avut loc fiind un fenomen la suprafață;

ℵ Conform rezultatelor obținute s-a stabilit că structura și morfologia ligninei modificate depinde de tipul de reactiv utilizat;

ℵ Conform datelor XPS privind determinarea gradului mediu de modificare a rezultat următoarele: în cazul ligninei ALCELL: $L/AO > L/AB > L/BL > L/AL$; respectiv în cazul lignosulfonatului de amoniu: $ALS-AL > ALS-BL > ALS-AO$;

ℵ Schimbările proprietăților termice indică faptul că modificarea în condițiile plasmei reci a determinat și schimbarea anumitor proprietăți în masă: în cazul ligninei ALCELL: mai ales pentru modificarea cu acid butiric și butirolactonă; respectiv în cazul lignosulfonatului de amoniu: în special în cazul tratamentul cu acid lactic;

ℵ Datorită modificării ligninei în condițiile plasmei reci, solubilitatea ligninei ALCELL în soluțiile apoase și alcaline a fost îmbunătățită, mărimea particulelor a fost scăzută și potențialul zeta a avut valori apropiate de limita de stabilitate pentru dispersii;

ℵ Pentru lignina ALCELL modificată, dimensiunile particulelor de lignină într-un mediu alcalin puternic au avut o distribuție bimodală și au prezentat cele mai scăzute valori, comparativ cu mediile slab alcaline și acide, în care asociații ligninei aveau cele mai mari dimensiuni și o distribuție polimodală;

ℵ Încorporarea lignosulfonatului de amoniu sau a lignosulfonaților modificați în plasmă rece în matricea acidului polilactic (PLA) au dus la o schimbare importantă a comportamentului PLA în câmp electric;

ℵ Valorile crescute ale constantei dielectrice ale compozitelor acid polilactic/lignosulfonat de amoniu (PLA/LS) sau lignosulfonat de amoniu modificat (MLS), au demonstrat că, biocompozitele preparate sunt bune materiale dielectrice;

ℵ Produsule de piroliză rezultate sunt de 3 – 10 % gudron, 27 – 37 % fază apoasă și 12,5 – 16 % gaze.

Rezultatele originale prezentate în teză au fost publicate sub formă de articole științifice în reviste internaționale și naționale cotate ISI.

Articole publicate/în curs de publicare în reviste științifice internaționale sau naționale cotate ISI:

1. Mihai Brebu, Georgeta Cazacu and **Oana Chirila**, Pyrolysis of lignin, a potential method to obtain chemicals and/or fuels, Cellulose Chem. Technol., 45 (1-2), 43-50 (2011). FI = 0.763.

2. **Chirila O.**, Totolin M. I., Dobromir M., Cazacu G., and Vasile C., Lignin Modification with Carboxylic Acids and Butyrolactone under Cold Plasma Conditions, Ind. Eng. Chem. Res., 52, 13264 (2013). FI = 2.843.

3. Nistor Manuela-Tatiana, **Chirila Oana**, Cazacu Georgeta, Totolin I. Marian and Vasile Cornelia, Solution properties of some modified lignins, Cellulose Chem. Technol., 48 (9-10), 855-862(2014). FI = 0.763.

4. Georgeta Cazacu, Raluca Nicoleta Darie Nita, **Oana Chirila**, Marian Totolin, Mihai Asandulesa, Diana Elena Ciolacu, Joanna Ludwiczak, et al., Environmentally Friendly Polylactic Acid/ Modified Lignosulfonate Biocomposites, J Polym Environ DOI 10,1007/s10924-016-0868-2, ISSN 1566-2543, 2016. FI = 1.877.

5. Cazacu G., **Chirilă O.**, Totolin M.I., Ciolacu D., Diaconu A., Niță L., Niță T., and Vasile C., Grafting of ammonium lignosulfonate with carboxylic acids and butyrolactone under cold plasma conditions. I. Spectral characterization, in press

Comunicări în cadrul unor conferințe naționale și internaționale:

Oana Chirila, Marian I. Totolin, Cornelia Vasile and Georgeta Cazacu, Lignin grafting with carboxylic acids during cold plasma conditions, The 14th International symposium on cellulose chemistry and technology Iasi – Romania, September 8 – 10, 2010

Postere prezentate în cadrul unor conferințe naționale și internaționale:

1. Diana Ciolacu, Narcis Anghel, **Oana Chirila**, Georgeta Cazacu, Biodegradation studies of complex systems which contain lignin derivatives, 10th International Balkan Workshop on Applied Physics, July 6 – 8, 2009, Constanta, Romania

2. **Oana Chirila**, Manuela-Tatiana Nistor, Marian Totolin, Georgeta Cazacu And Cornelia Vasile, Particle size analysis of some lignins modified

under cold plasma conditions, COST ACTION FP0901 Tulln 27-28TH MARCH 2012

3. **Oana Chirila**, Marian I, Totolin, Georgeta Cazacu, Marius Dobromir and Cornelia Vasile, Analysis of the lignin modified under cold plasma conditions, COST ACTION FP0901 “Analytical tools for biorefinery”, Espoo, Finland, 30-31th August, 2012

4. **Oana Chirila**, Marian I. Totolin, Georgeta Cazacu and Cornelia Vasile, Grafting of ammonium lignosulfonate with carboxylic acids under cold plasma conditions, Seminar Romano-German, 3 – 5 September, 2012, Iasi, ROMANIA

5. Raluca Nicoleta Darie, **Oana Chirila**, Georgeta Cazacu, Cornelia Vasile, Blends containing PLA/modified lignosulfonate modified under cold plasma conditions, Seminar Romano-German, 3 – 5 September, 2012, Iasi, ROMANIA

6. **Oana Chirila**, Cornelia Vasile, Georgeta Cazacu, Marian Totolin and Raluca Nicoleta Darie-Nita, New multicomponent systems containing lignin products, International SALON - INVENTICA 2015, June 24th-26th, IASI, ROMANIA

Stagii în străinătate

1. Participant la programul Laccase Academy în cadrul proiectelor științifice COST Action 868 Biotechnical Functionalisation of Renewable Polymeric și COST Action 602 Biotechnology for lignocellulose biorefineries (BIOBIO), în perioada 8 – 10 martie 2010, Porto, Portugalia

2. Participare la cursurile intensive din cadrul proiectului Erasmus + TL-IRMP 2014-1-PL01-KA203-003611 “Joint innovative training and teaching/learning program in enhancing development and transfer knowledge of application of ionizing radiation in materials processing” care a constat în 2 stagii în: Polonia, Varșovia, perioada 5 - 19 Septembrie 2015 și în Italia, Palermo, perioada 27 Septembrie – 4 Octombrie 2015

Bibliografie selectivă

1. Mierzwa M, Floudas G, Dorgan J, Knauss D (2002) J Non-Cryst Solids 310:296

2. Bohning M, Goering H, Fritz A, Brzezinka K-W, Turkey G, Schonhals A, Schartel B (2005) Macromolecules 38:2764

3. Damaceanu MD, Rusu RD, Musteata VE, Bruma M (2011) Soft Mater 9:44

4. Mohamed K, Gerasimov TG, Moussy F, Harmon JP (2005) *Polymer* 46:3847
5. Bronnikov S, Kostromina S, Musteata V, Cozan V (2015) *Liq Cryst* 42:1102
6. Chisca S, Musteata VE, Sava I, Bruma M (2011) *Eur Polym J* 47:1186
7. Hamciuc E, Hamciuc C, Musteata VE, Kalvachev Y, WolinskaGrabczyk A (2014) *High Perform Polym* 26:175
8. Rekik H, Ghallabi Z, Royaud I, Arous M, Seytre G, Boiteux G, Kallel A (2013) *Compos Part B* 45:1199
9. Brebu M. and Vasile C., *Cellulose Chem. Technol.*, 44, 353 (2010).
10. Mamleev V., Bourbigot S. and Yvon J., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 80, 141 (2007).
11. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H. and Zheng C., *Fuel*, 86, 1781 (2007).
12. Sanders E. B., Goldsmith A. I. and Seeman J. I., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 66, 29 (2003).
13. Matsuoka, H. Kawamoto and S. Saka, *Carbohydr. Res.*, doi:10.1016/j.carres.2010.10.018 (2010)
14. Vasile C., Totolin M.I. and Tibirna M.C. (2009): Grafting of some bio-fibres with carboxylic acids under cold plasma conditions, in *Chemistry and Biochemistry: From Pure to Applied Science*, E. M. Pearce and G. E. Zaikov, Eds, New Horizons, vol. 3, Nova Science Publishers, INC, p. 9 – 40
15. Atz Dick T, Couve Joë, Gimello O, Mas André, Robin J-J, *Chemical modification and plasma-induced grafting of pyrolytic lignin. Evaluation of the reinforcing effect on lignin/poly(L-lactide) composites*, *Polymer* (2017), doi: 10.1016/j.polymer.2017.04.036
16. Lundquist, K. On the Occurrence of β -1 Structures in Lignins. *J. Wood Chem. Technol.* 1987, 7 (2), 179–185.
17. Evstigneev E. I., *Russ. J. Appl. Chem.*, 83, 509 (2010).
18. Shulga G., Vitolina S., Shakels V., Belkova L., Cazacu G. et al., *Cellulose Chem. Technol.*, 46, 307 (2012).
19. Zetasizer Nano Series, pp. 16.1, <http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zetasizer.chapter20.pdf>, accessed: January, 2013.
20. Zeta Potential of Suspensions, pp. 221, http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000002344/06_7Chapter7.pdf, accessed: January, 2013.