

UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ



Olivia Florena MĂRUȚOIU (căs.NEMEȘ)

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR NOI FAZE STAȚIONARE
UTILIZATE ÎN CROMATOGRAFIA DE LICHIDE**

rezumat teză de doctorat

Conducător științific:

Prof.univ.dr.Teodor Hodișan

Cluj-Napoca

2012

CUPRINS

I. PARTEA TEORETICĂ

1. EVOLUȚIA CROMATOGRAFIEI.....	4
2. CROMATOGRAFIA DE LICHIDE.....	7
2.1. Clasificarea metodelor de cromatografie lichidă.....	7
2.2. Mecanismele de separare în cromatografia de lichide	8
2.3. Cromatografia pe strat subțire.....	10
2.4. Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC)	16
2.4.1. Măsurarea retenției.....	18
2.4.2. Performanța coloanei.....	20
2.4.3. Rezoluția.....	20
3. FAZE STAȚIONARE ÎN CROMATOGRAFIA DE LICHIDE.....	22
3.1. Prezentare generală.....	22
3.2. Faze staționare modificate chimic.....	23
3.3. Faze staționare modificate chimic, nepolare.....	27
3.3.1. Modificarea chimică nepolară a suprafeței silicagelului.....	27
3.3.2. Modificarea chimică nepolară a suprafeței oxizilor metalici.....	28
3.3.3. Modificarea chimică a suprafeței silicagelului metalizat	29
3.3.4. Faze staționare fluorocarbon.....	31
3.3.4.1. <i>Caracteristicile speciale ale fazelor staționare fluorurate</i>	32
3.3.5. Utilizarea nanomaterialelor în prepararea fazelor staționare	33
3.3.5.1. <i>Fazele staționare bazate pe fulerene</i>	34
3.3.5.2. <i>Faze staționare bazate pe nanotuburi de carbon cu perete simplu</i>	36
3.3.5.3. <i>Nanoparticulele de silicagel în HPLC capilară</i>	36
3.3.5.4. <i>Nanoparticule de oxizi metalici utilizate în HPLC</i>	37
3.4. Faze staționare modificate chimic, polare.....	39
3.4.1. Faze staționare chimic modificate amino.....	40
3.4.2. Faze staționare chimic modificate diol.....	42
3.4.3. Faze staționare modificate chimic cian.....	44
3.4.4. Faze staționare modificate chimic amidă, carbamat și uree.....	45
3.4.5. Metode noi de grefare pe silicagel utilizând funcționalitățile aldehidelor....	46
4. METODE DE INVESTIGARE A FAZELOR STAȚIONARE MODIFICATE CHIMIC	47
4.1. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	47
4.2. Spectroscopia RMN (rezonanță magnetică nucleară)	49
4.3. Dispersia razelor X cu unghi mic (SAXS)	50
4.4. Adsorbția azotului	50
4.5. Microscopia electronică (SEM).....	52

II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

5. OBȚINEREA UNOR NOI FAZE STAȚIONARE.....	53
5.1. Sinteza și caracterizarea silicagelului modificat chimic cu silan A.....	53
5.1.1. Sinteza silicagelului modificat chimic cu silan A.....	54
5.1.2. Caracterizarea silicagelului modificat chimic cu silan A.....	55

5.2.Sinteza și caracterizarea pământului diatomitic modificat chimic n-octil	67
5.2.1.Sinteza pământului diatomitic modificat chimic n-octil	69
5.2.2.Caracterizarea pământului diatomitic modificat chimic n-octil	70
5.3. Sinteza și caracterizarea pământului diatomitic modificat chimic n-octadecil.....	77
5.3.1. Sinteza pământului diatomitic modificat chimic n-octadecil.....	79
5.3.2. Caracterizarea pământului diatomitic modificat chimic n-octadecil.....	80
5.4. Sinteza și caracterizarea unor faze staționare modificate chimic n-etilfenil	86
5.4.1. Sinteza fazelor staționare modificate chimic n-etilfenil	88
5.4.2.Caracterizarea fazelor staționare modificate chimic n-etilfenil	89
5.5. Sinteza și caracterizarea pământului diatomitic modificat chimic n-tiol.....	99
5.5.1. Sinteza pământului diatomitic modificat chimic n-tiol	99
5.5.2.Caracterizarea pământului diatomitic modificat chimic n-tiol	100
5.6.Sinteza și caracterizarea bentonitei modificate chimic cu γ -aminotrietoxisilan.....	109
5.6.1.Sinteza bentonitei modificate chimic cu γ -aminotrietoxisilan.....	110
5.6.2.Caracterizarea bentonitei modificate chimic cu γ aminotrietoxisilan.....	110
6.UTILIZAREA FAZELOR STAȚIONARE OBȚINUTE LA SEPARAREA UNOR CLASE DE SUBSTANȚE.....	116
6.1.Separarea unor coloranți alimentari.....	116
6.2.Separarea unor pesticide din lapte.....	127
6.3.Separarea unor medicamente antiinflamatoare nesteroidiene.....	137
6.4.Analiza materialelor constituente ale icoanelor pe sticlă.....	147
CONCLUZII.....	165
LISTA ABREVIERILOR.....	168
BIBLIOGRAFIE	169

Cuvinte cheie: cromatografie de lichide, cromatografie pe strat subțire, faze staționare, faze staționare modificate chimic, spectroscopie FTIR, spectroscopie UV-VIS, silicagel, pământ diatomitic.

Literatura de specialitate este bogată în date privind compușii de siliciu (silicagel [42-46], pământ diatomitic [245], celuloză etc.) folosiți din ce în ce mai frecvent în cromatografia de lichide, în mod special ca faze staționare modificate chimic în cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC) [133-134, 195-206], în cromatografia de înaltă performanță pe strat subțire (HPTLC), cu scopul de a perfecționa procesul de separare în ceea ce privește eficiența și selectivitatea. Sinteza fazelor staționare modificate chimic, în mod special a celor pe bază de compuși cu siliciu, este obținută prin reacția cunoscută sub denumirea de reacție de organosilanizare, care constă în reacția dintre grupările silanol ale silicagel și organosilani, formând legături siloxanice Si-O-Si-C [41].

Prin tematica prezentei lucrări s-a urmărit obținerea și caracterizarea unor noi materiale care să fie utilizate ca faze staționare în cromatografia de lichide. În sinteza acestor faze staționare s-a pornit de la mai multe suporturi anorganice hidroxilate, cum ar fi: silicagel Merck, silicagel R (românesc produs la Institutul de Chimie, Cluj-Napoca), pământ diatomitic de Miniș, județul Arad, pământ diatomitic de Filia Maramureș și bentonită sodică de Valea Chioarului.

1. Sinteza și caracterizarea silicagelului modificat chimic cu 3-metacriloxipropiltrimetoxisilan (silan A 174)

Silicagelul modificat chimic a fost obținut prin reacția silicagelului 60H (Merck) și a silicagelului HR cu 3-metacriloxipropiltrimetoxisilan (silan A174). Reacția de obținere a silicagelului modificat chimic poate fi reprezentată ideal de ecuația (fig. 1):

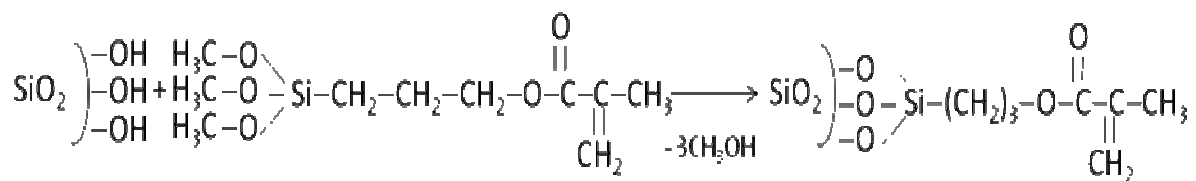


Fig.1. Ecuația reacției de obținere a silicagelului modificat chimic cu silan A174

Silicagelul modificat chimic obținut a fost caracterizat prin analiza elementală (carbon, hidrogen), măsurarea ariei suprafeței specifice [226], spectroscopie FTIR, studiu termooanalitic și comportament cromatografic pe strat subțire.

a) densitatea de acoperire

Tabel 1. Densitatea de acoperire a suprafeței silicagelului modificat chimic cu silan A174 (%C; %H; suprafața specifică $-S_{BET}$; gradul de acoperire α)

Probă	Silicagel	% C	% H	$S_{BET}(m^2/g)$	α ($\mu\text{moli} / m^2$)
Proba 1 (silicagel Merck)	nemodificat	-	-	500	-
	modificat	12,35	1,533	335	4,63
Proba 2 (silicagel HR)	nemodificat	-	-	296	-
	modificat	6,271	1,043	188	3,096
Proba 3 (silicagel Merck)	nemodificat	-	-	500	-
	modificat	5,479	0,936	439	1,56

b) spectroscopie FTIR

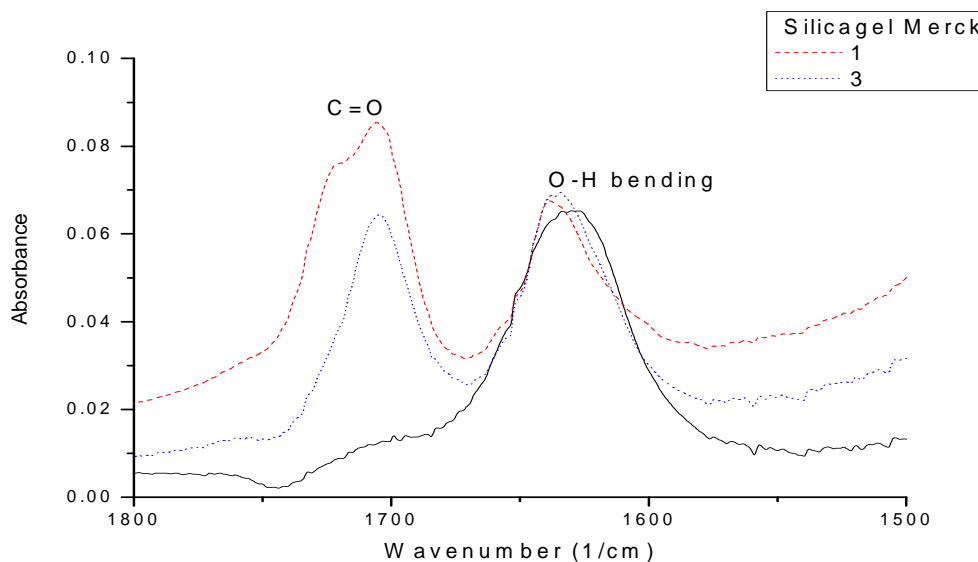


Fig. 2. Spectrul FTIR al silicagelului Merck nemodificat chimic (negru) și modificat chimic (roșu - proba 1 și albastru – proba 3) pentru regiunea spectrală $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$

c) studiu termooanalitic

Tabel 2. Pierderile de masă ale silicagelului Merck nemodificat chimic, modificat chimic cu silan A 174 și ale silicagelului HR modificat chimic cu silan A 174

Proba	Interval de temperatură °C / pierderile de masă %		
silicagel Merck	25 - 210	210 - 420	420 - 1100
	3,2668	2,1816	1,1092
silicagel Merck modificat chimic	25 - 230	230 - 460	460 - 1100
	3,6695	4,6598	3,4795
silicagel HR modificat chimic	25 - 220	220 - 470	470 - 1100
	3,170	5,3412	3,9647

d) comportament cromatografic

Tabel 3. Valorile $R_{F \times 100}$ ale medicamentelor β - blocante separate pe plăci cromatografice

Nr.	Medicamente β - blocante	$R_F \times 100$			
		silicagel 60H Merck modificat chimic		silicagel HR modificat chimic	
		standard	amestec	standard	amestec
1	Metoprolol	67	67	70	69
2	Sotalol	35	36	38	40
3	Carvedilol	0	0	0	0
4	Labetalol	21	21,5	25	26,5

Concluzii

Datele obținute din analizele efectuate arată modificarea chimică a suportului anorganic (silicagel) și obținerea unor noi faze staționare modificate chimic nepolare, care se pot utiliza în cromatografia de lichide [227].

2. Sinteza și caracterizarea pământului diatomitic modificat chimic n-octil

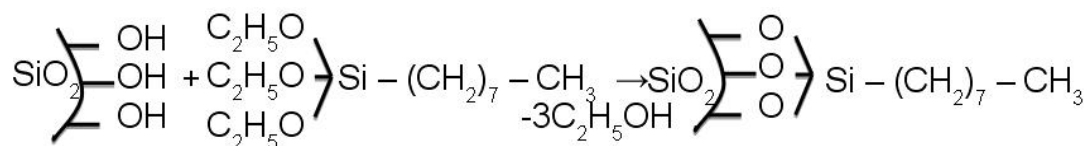


Fig. 3. Ecuația reacției de obținere a pământului diatomitic de Miniș modificat n-octil

Pământul diatomitic modificat chimic obținut a fost caracterizat prin analiza elementală (carbon, hidrogen), măsurarea ariei suprafeței specifice, spectroscopie FTIR, studiu termooanalitic și comportament cromatografic pe strat subțire.

a) densitatea de acoperire

Tabel 4. Densitatea de acoperire a suprafeței pământului diatomitic modificat chimic (%C; %H; suprafața specifică $-S_{\text{BET}}$; gradul de acoperire α)

Proba	Carbon (%)	Hidrogen (%)	$S_{\text{BET}}[\text{m}^2\text{g}^{-1}]$	α ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
pământ diatomitic	-	-	146,3	-
pământ diatomitic modificat chimic	4,28	2,52	73,2	6,94

b) spectroscopie FTIR

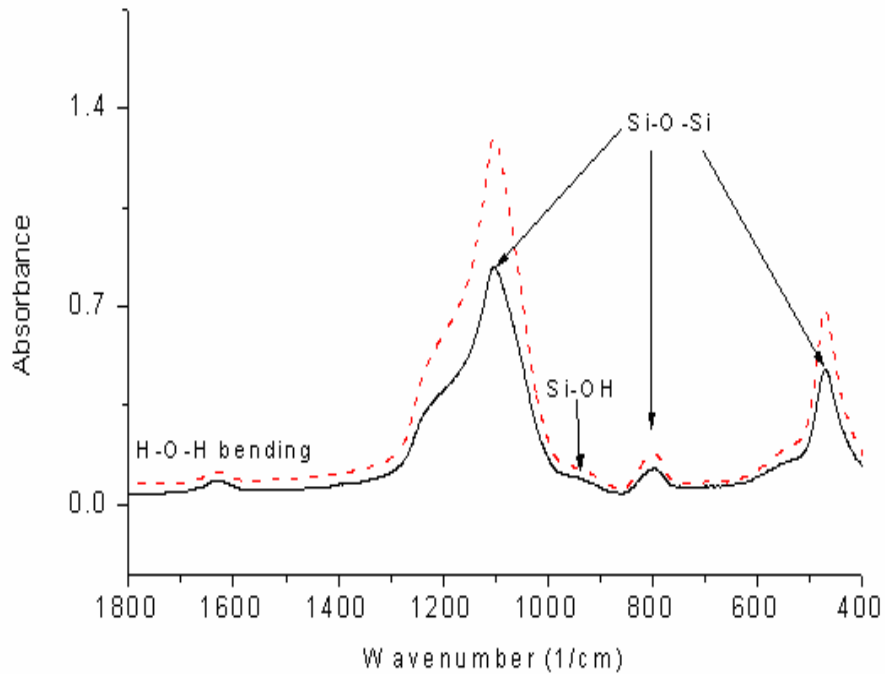


Fig. 4. Spectre FTIR ale pământului diatomic de Miniș nemodificat (negru) și modificat n-octil (roșu) pentru regiunea spectrală 1800-400 cm^{-1} [247]

c) studiu termoanalitic

Tabel 5. Pierderi de masă produse la pământul diatomic de Miniș nemodificat și modificat chimic n-octil

Proba	Interval de temperatură °C / pierderi de masă %				
Pământ diatomic	25 - 250	250 - 390	390 - 1100		250 - 1100
	4.4485	0.6966	1.9668		2.6634
Pământ diatomic modificat chimic	25 - 230	230 - 370	370 - 500	500 - 1100	230 - 1100
	4.3851	0.8107	1.4846	2.9003	5.1949

d)comportament cromatografic

Pământul diatomitic modificat chimic obținut a fost testat cromatografic, prin cromatografie pe strat subțire [248,329] astfel:

a) 9 coloranți alimentari au fost separați pe plăci cu pământ diatomitic modificat chimic C₈

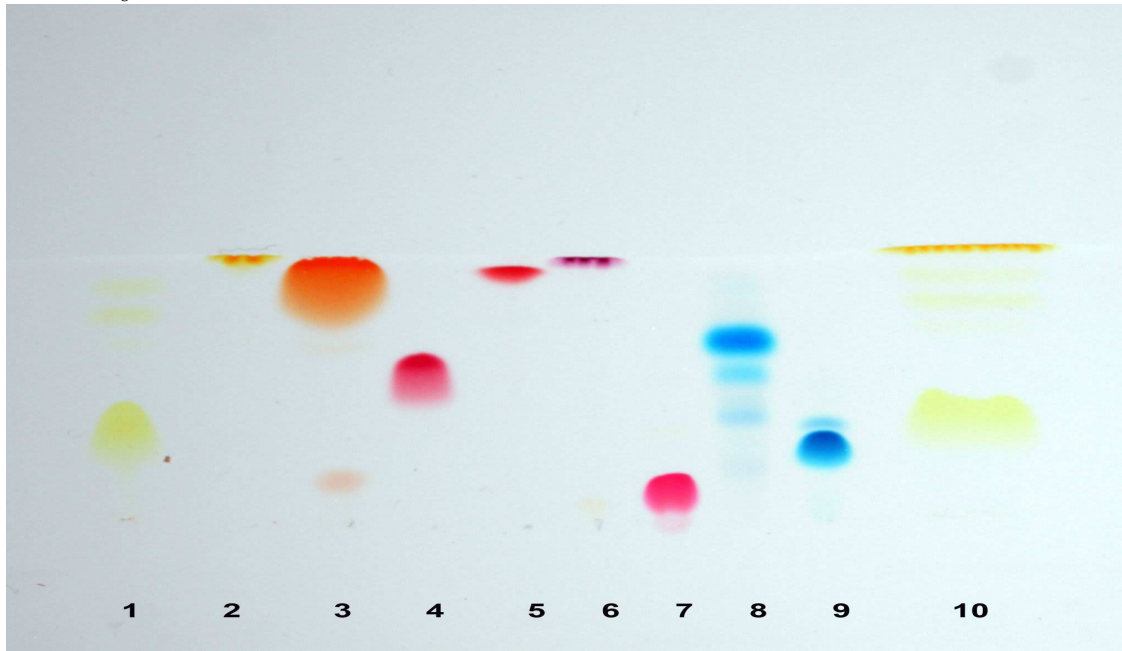


Fig.5. Cromatograma pentru: 1-galben de quinolină, 2-tartrazină, 3-galben strălucitor FCF, 4-azorubină, 5-ponceau 4R, 6-eritrozină, 7-amarant, 8-albastru brilliant, 9- albastru patent V, 10-extract din băuturi nealcoolice. Faza staționară-pământ diatomitic modificat chimic C₈, faza mobilă: etanol – K₂SO₄ 1% în apă (40:60, v/v) [313].

b)12 medicamente antiinflamatorii nesteroidiene au fost separate pe plăci cu pământ diatomitic modificat chimic C₈

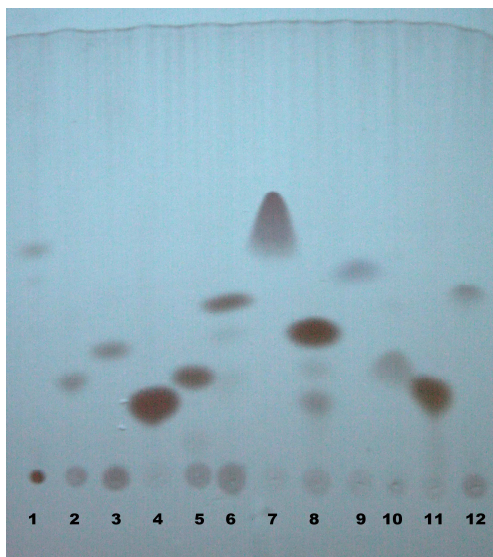


Fig.6.Cromatograma la $\lambda=254$ nm pentru: 1-tenoxicam; 2-nimesulid; 3-meloxicam; 4-celecoxib; 5-indometacin; 6-ketorolac; 7-eticorixib; 8-ketoprofen; 9-aspirin; 10-ibuprofen; 11-sodium diclofenac; 12-piroxicam. Faza staționară: pământ diatomitic modificat chimic C₈, faza mobilă: acetonitril - apă - H₃PO₄ 85% (50 : 50 :1, v/v) [356].

Concluzii

Datele analizelor efectuate arată modificarea suprafeței suportului anorganic din hidrofilic în hidrofobic și formarea unei noi faze staționare modificată chimic nepolară [340a, 340b].

3. Sinteza și caracterizarea pământului diatomitic modificat chimic n-octadecil

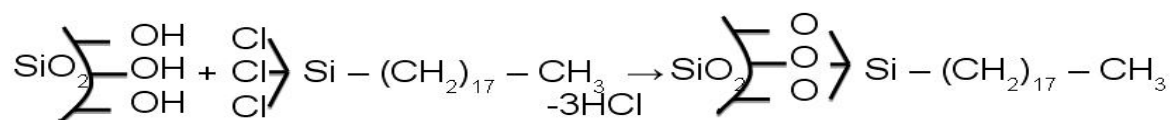


Fig. 7. Ecuația reacției de obținere a pământului diatomitic de Miniș modificat n-octadecil

Pământul diatomitic modificat chimic obținut a fost caracterizat prin analiza elementală (carbon, hidrogen), măsurarea ariei suprafeței specifice, spectroscopie FTIR, studiu termooanalitic și comportament cromatografic pe strat subțire [372,396,418].

a) densitatea de acoperire

Tabel 6. Densitatea de acoperire a suprafeței pământului diatomitic modificat chimic cu n-octadecil (%C; %H; suprafața specifică $-S_{\text{BET}}$; gradul de acoperire α)

Proba	C (%)	H (%)	$S_{\text{BET}}[\text{m}^2\text{g}^{-1}]$	$\alpha (\mu\text{mol}/\text{m}^2)$
Pământ diatomitic	-	-	146,1	-
Pământ diatomitic modificat chimic	9,63	2,63	50,2	3,69

b) spectroscopie FTIR

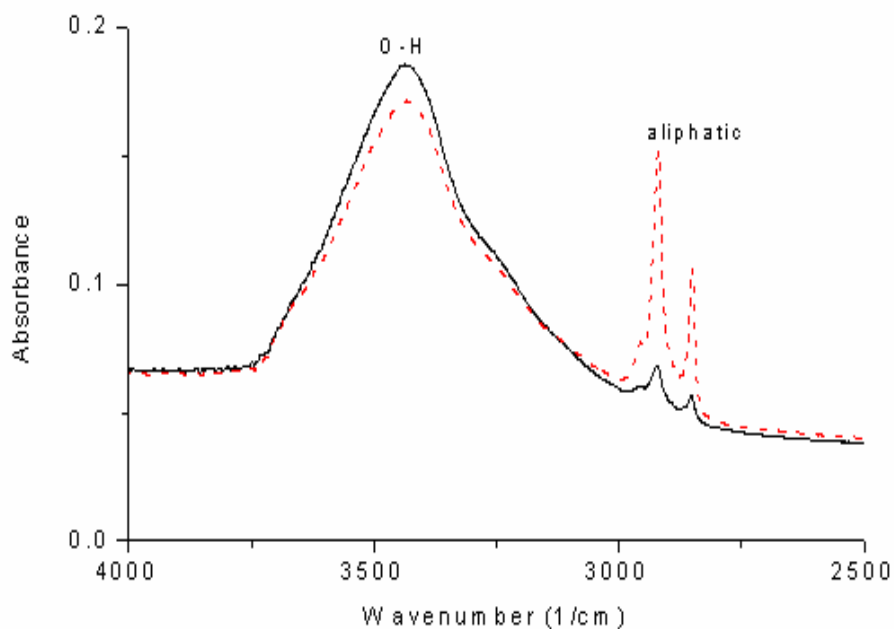


Fig.8. Spectrele FTIR ale pământului diatomitic de Miniș nemodificat (negru) și modificat n-octadecil (roșu) pentru regiunea spectrală 4000-2500 cm^{-1}

c) studiu termoanalitic

Tabel 7. Pierderi de masă produse la pământul diatomitic de Miniș nemodificat și modificat chimic n-octadecil

Proba	Interval de temperatură °C /pierderi de masă %				
	Pământ diatomitic	25 - 280	280 - 365	365 - 560	560-690
3,6893		0,3182	0,9561	0,968	2,2423
pământ diatomitic modificat chimic C ₁₈	25 - 240	240 - 619	619-1100	240-1100	25- 1100
	3,0199	7,8097	1,6975	9,5072	12,5244

d)comportament cromatografic

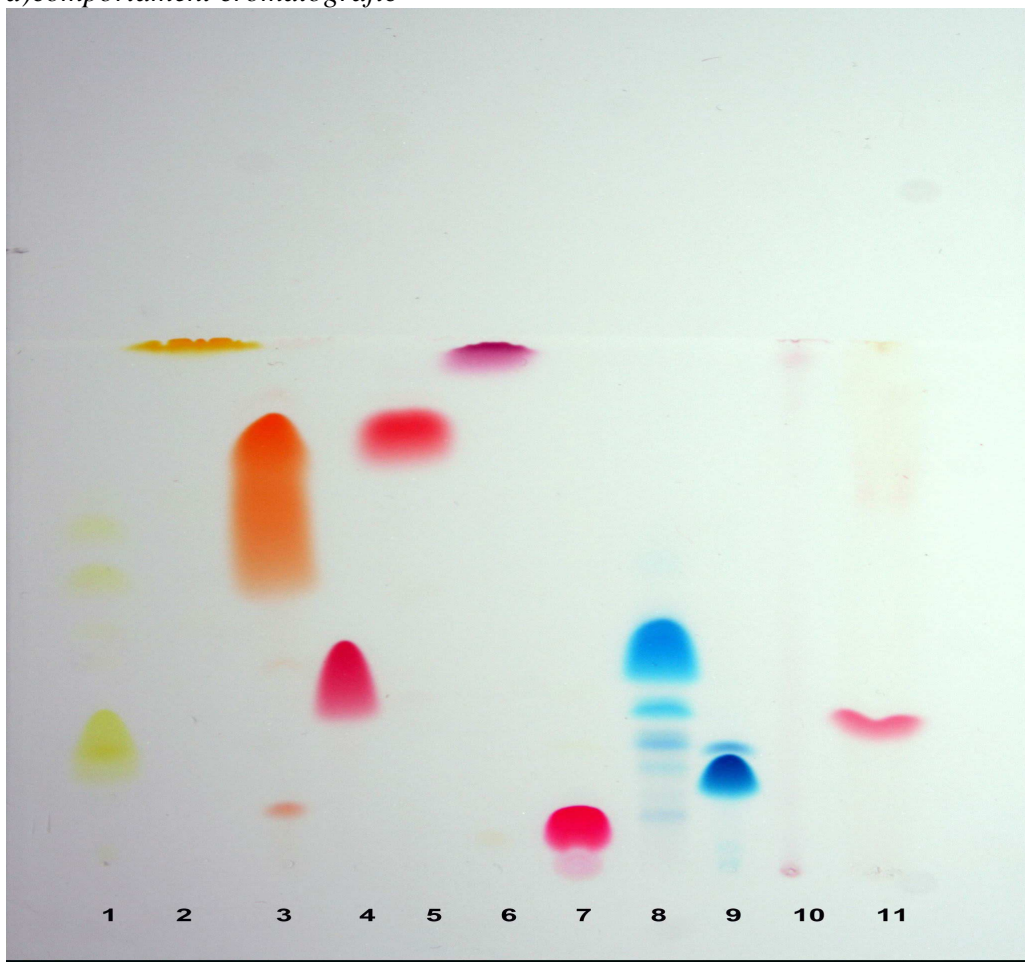


Fig.9.Cromatograma pentru: 1-galben de quinolină, 2-tartrazină, 3-galben strălucitor FCF, 4-azorubină, 5-ponceau 4R, 6-eritrozină, 7-amarant, 8-albastru briliant, 9- albastru patent V, 10-carmin, 11-extract din băuturi nealcoolice. Faza staționară-pământ diatomitic modificat chimic C₁₈, faza mobilă: etanol – K₂SO₄ 0,5% în apă (40:60, v/v) [313].

Concluzii

Datele obținute arată modificarea suprafeței suportului anorganic și formarea unei noi faze staționare nepolare modificate chimic, care se poate utiliza în cromatografia de lichide.

4.Sinteza și caracterizarea unor faze staționare modificate chimic etilfenil

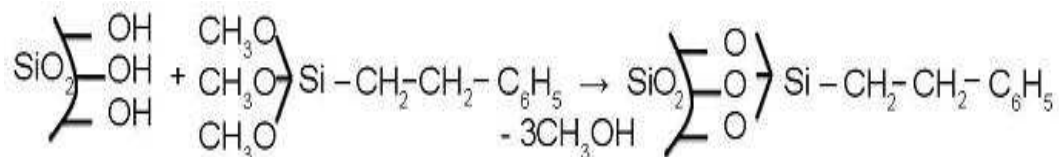


Fig. 10. Ecuatia reacției de sinteză a fazelor staționare modificate chimic etilfenil

Fazele staționare modificate chimic obținute au fost caracterizate prin densitatea de acoperire pe baza rezultatelor obținute la analiza elementală de carbon și hidrogen și la măsurătorile ariei suprafeței specifice, spectroscopie FTIR, studiu termooanalitic și comportament cromatografic pe strat subțire.

a) densitatea de acoperire

Tabel 8. Densitatea de acoperire a suprafeței silicagelului RH și pământului diatomitic de Filia modificat chimic etilfenil (%C; %H; suprafață specifică $-S_{\text{BET}}$; gradul de acoperire- α).

Proba	% C	%H	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$\alpha(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$
silicagel nemodificat	-	-	320	
silicagel modificat chimic	8,35	2,11	165	6,56
pământ diatomitic de Filia	-	-	33,5	
pământ diatomitic de Filia modificat chimic etilfenil	4,28	1,9	15,3	3,00

b) spectroscopie FTIR

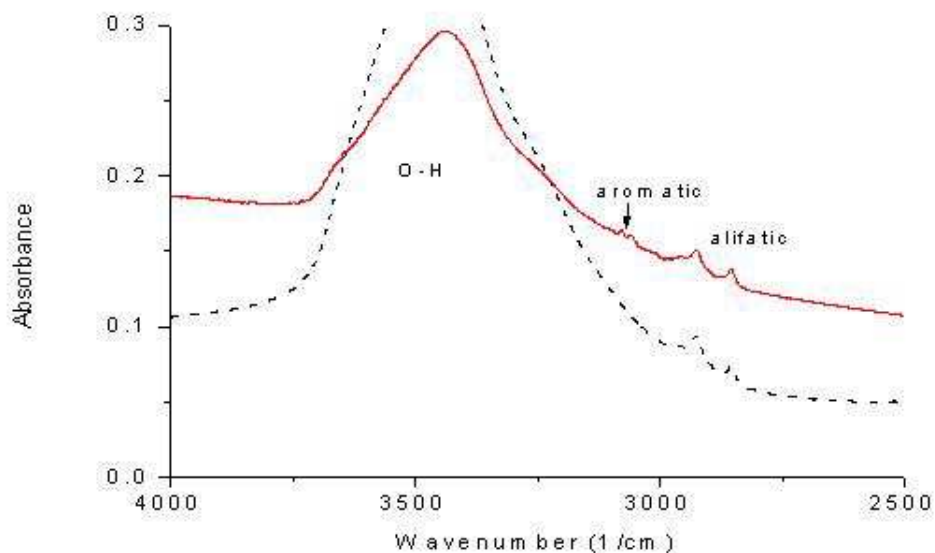


Fig.11. Spectrele FTIR ale silicagelului nemodificat (negru) și modificat etilfenil (roșu) pentru regiunea spectrală 4000-2500 cm^{-1}

c) studiu termoanalitic

Table 9. Pierderi de masă produse la diferiți adsorbenți nemodificați și modificați etilfenil

Proba	Interval de temperatură °C / pierderi de masă %				
	pământ diatomitic	25 - 260	260 - 360	360 - 560	560 - 1100
2.1518		0.4322	1.0787	0.8914	2.4023
pământ diatomitic de Filia modificat chimic	25 - 270	270 - 560		560 - 1100	270 - 1100
	3.6443	3.4698		1.6795	5.1493
silicagel nemodificat	25 - 200		200 - 600	600 - 1100	200 - 1100
	3.2668		2.1816	1.1092	3.2908
silicagel modificat chimic	25 - 105	105 - 205	205 - 710	710 - 1100	205 - 1100
	1.1513	0.7335	8.5024	3.3940	11.8964

d)comportament cromatografic

Tabel 10. Valorile $R_F \times 100$ ale compușilor policiclici aromatici separați pe plăci cromatografice

Compuși	$R_F \times 100$		
	Pământ diatomitic modificat chimic etilfenil	Silicagel modificat chimic etilfenil	Silicagel Merck C ₈
Benzo[a]piren-7-hidroxi	44	42	41,5
Benzo[a]piren-8-hidroxi	35	33	33,5
Benzo[a]piren	70	64	63,5
Dibenz[a,h]antracen	72	69	68
Crisen	75	74	78

Concluzii

Datele analizelor efectuate arată modificarea suprafeței suporturilor anorganice și formarea unor noi faze staționare modificate chimic nepolare, care se pot utiliza în cromatografia de lichide [276].

5.Sinteza și caracterizarea pământului diatomitic modificat chimic tiol

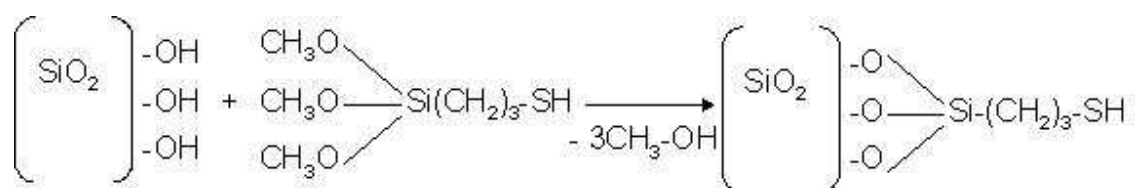


Fig.12. Ecuția reacției de obținere a pământului diatomitic modificat tiol

Pământul diatomitic modificat chimic obținut a fost caracterizat prin densitatea de acoperire pe baza rezultatelor obținute la analiza elementală de carbon și hidrogen și la măsurătorile ariei suprafeței specifice, spectroscopie FTIR, studiu termoanalitic și comportament cromatografic pe strat subțire.

a) densitatea de acoperire

Tabel 11. Densitatea de acoperire a suprafeței pământului diatomitic de Filia modificat chimic (%C; %H; suprafață specifică – S_{BET} ; gradul de acoperire- α).

Proba	C %	H %	S %	$S_{BET}(m^2/g)$
Pământ diatomitic	-	-	-	33,2
Pământ diatomitic modificat chimic	4,02	1,59	2,99	23,0

b) studiu termoanalitic

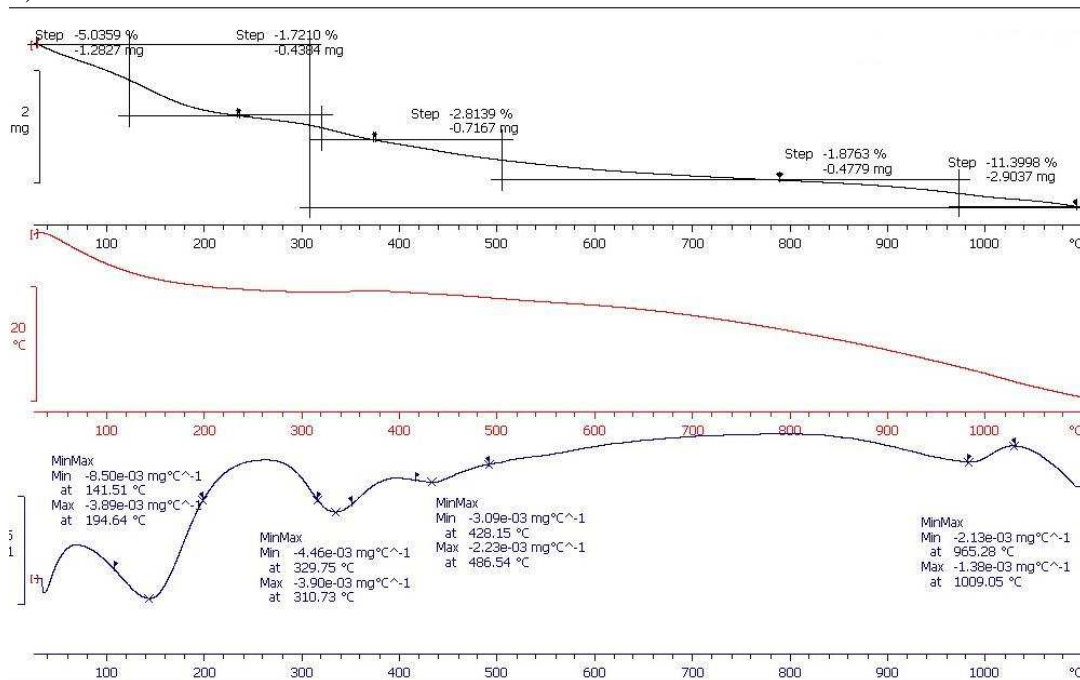


Fig.13. Curbele termogravimetrice ale probei de pământ diatomitic

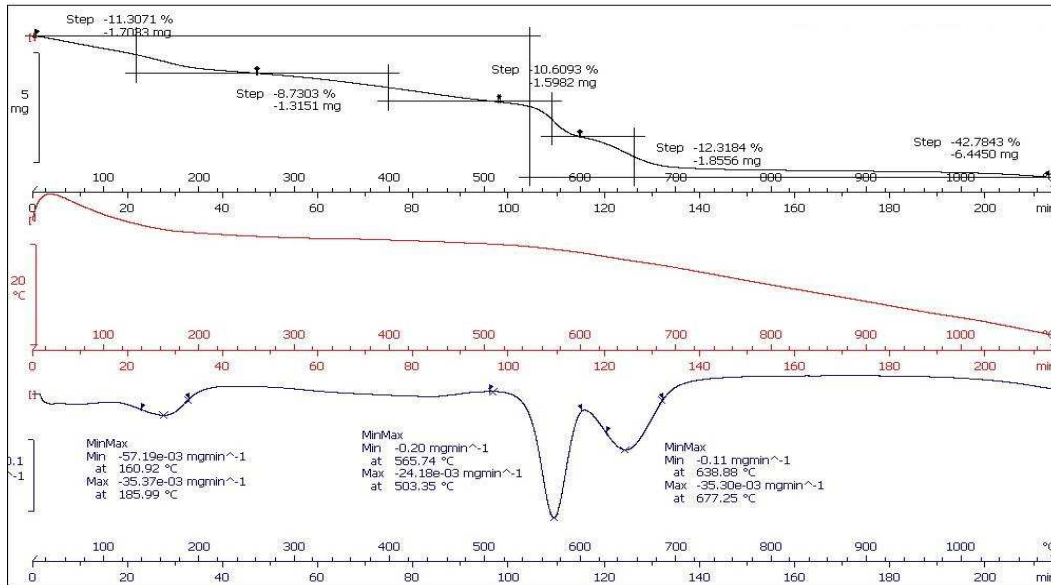


Fig.14. Curbele termogravimetrice ale probei de pământ diatomitic modificat chimic tiol

c)comportament cromatografic

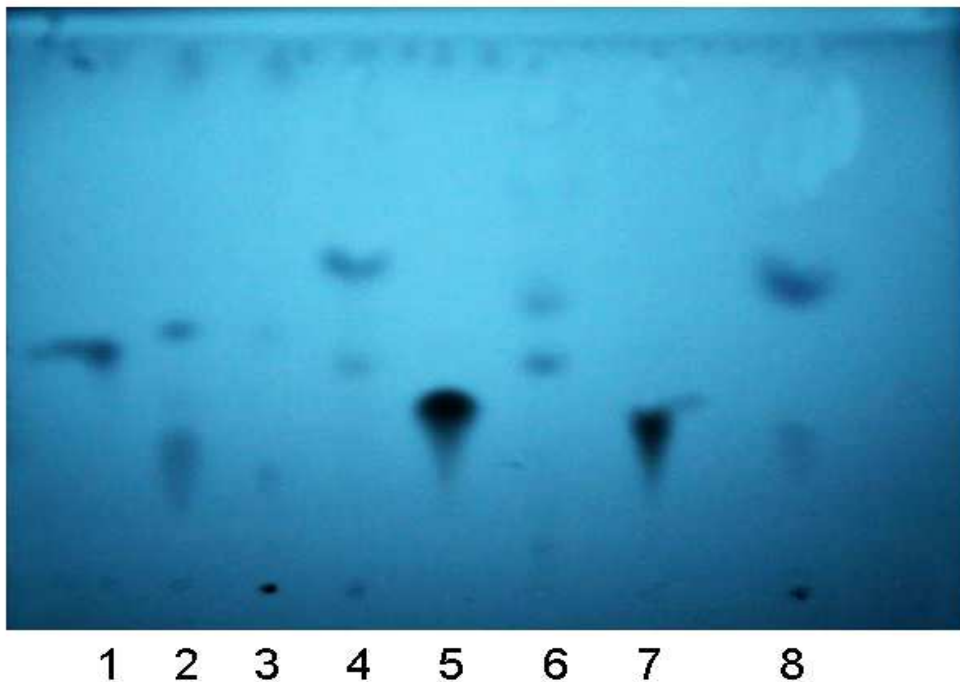


Fig.15. Cromatograma amestecului de benzodiazepine obținută la $\lambda=254$ nm, pentru: 1- Diazepam, 2-Nitrazepam, 3-Lorazepam, 4-Bromazepam, 5-Medazepam, 6-Tetrazepam, 7- Autilon, 8-Zopiclonă. Fază staționară - pământ diatomitic modificat chimic tiol și faza mobilă metanol - apă (30:20, v/v)

Concluzii

Datele obținute arată modificarea chimică a suprafeței suportului anorganic și formarea unei noi faze staționare polare modificate chimic, care se poate utiliza în cromatografia de lichide.

6. Sinteza și caracterizarea bentonitei modificate chimic cu γ -aminopropiltriethoxisilan

Bentonitele sunt roci formate în mod esențial dintr-un mineral argiliform, rezultat prin devitrifierea și alterarea chimică a sticlei materialului eruptiv, de obicei a tufurilor și cenușilor vulcanice [284].

Compoziția în procente a bentonitei sodice de Valea Chioarului este SiO_2 , 78,22%; Al_2O_3 , 14,42%; Fe_2O_3 , 1,70%; CaO , 0,60%; Na_2O , 1,60%; MgO , 1,60%; K_2O , 1,55%; TiO_2 , 0,50%; MnO , 0,03%.

Sinteza fazei staționare:

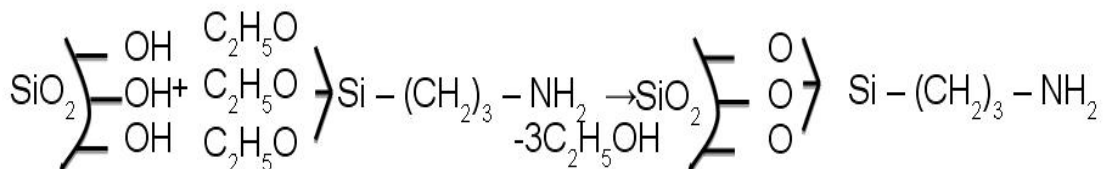


Fig.16. Ecuația reacției de sinteză a bentonitei sodice modificate cu 3-(triethoxisilil)-propilamină

Bentonita modificată chimic obținută a fost caracterizată prin analiza elementală (carbon, hidrogen), măsurarea ariei suprafeței specifice, spectroscopie FTIR, studiu termoanalitic și comportament cromatografic pe strat subțire.

a) densitatea de acoperire

Table 12. Densitatea de acoperire a suprafeței bentonitei sodice nemodificate și modificate cu 3-(triethoxysilyl)-propylamine (%C; %H; %N; suprafața specifică – S_{BET} , gradul de acoperire α și volumul porilor V_p)

Proba	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	S_{BET} [m^2g^{-1}]	α ($\mu mol/m^2$)	V_p (cm^3/g)
Bentonită sodică	-	-	-	111.6	-	0.10
Bentonită modificată chimic aminic	3.99	1.52	1.56	30	3.64	0.05

b) Spectroscopie FTIR

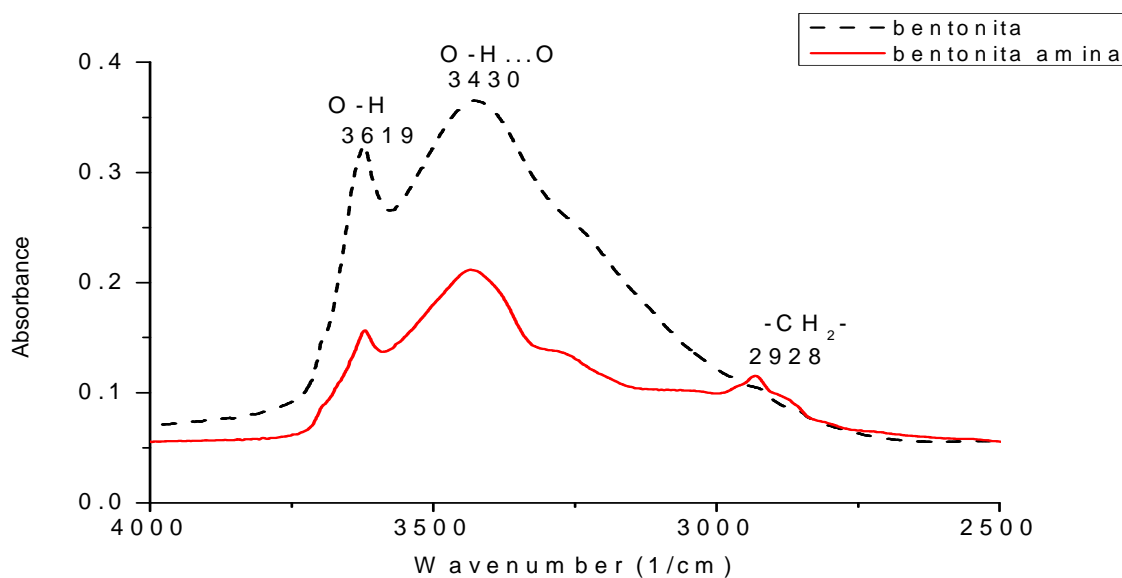


Fig.17. Spectre FTIR ale bentonitei sodice nemodificate (negru) și ale bentonitei modificate chimic –NH₂ (roșu) pentru regiune spectrală 4000-2500 cm^{-1}

c) studiu termoanalitic

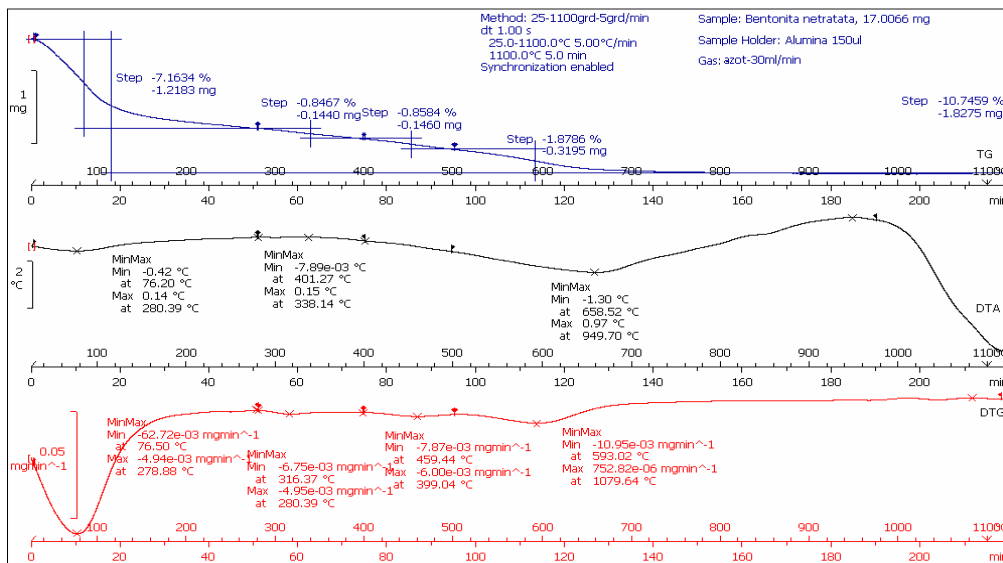


Fig.18. Curbele termogravimetrice pentru bentonită sodică

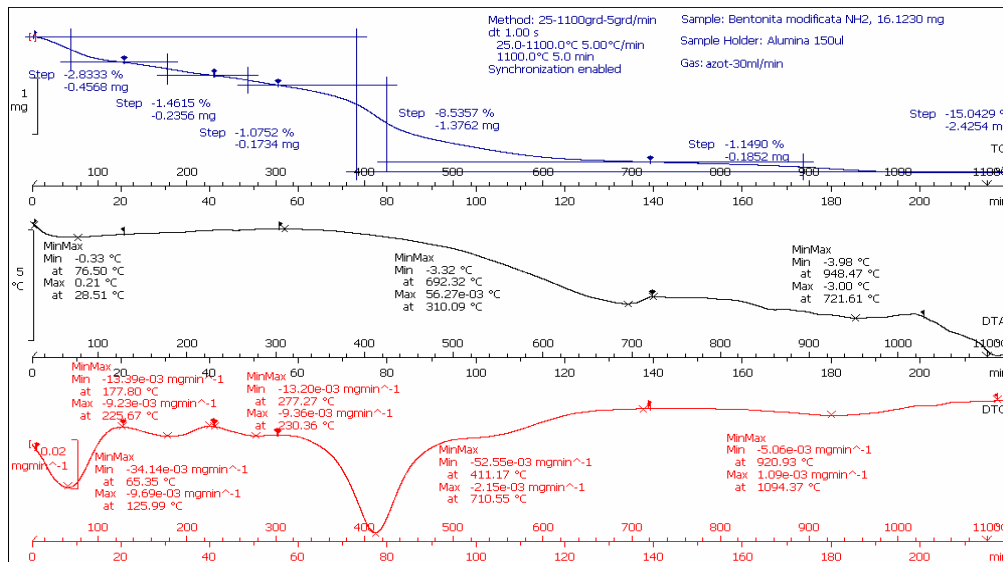


Fig.19. Curbele termogravimetrice pentru bentonita modificată chimic -NH₂

d) Comportament cromatografic

Tabel 13. Valorile $R_F \times 100$ ale unor compuși organici separați pe plăci cu Nano-Sil-NH₂ și plăci cu bentonită modificată chimic -NH₂

Compuși	Valorile $R_F \times 100$	
	Plăci cu Nano-Sil-NH ₂	Plăci cu bentonită modificată chimic (-NH ₂)
Acid uric	15	17
Xanthină	25	28.5
Hipoxantină	38	43.2
Adenină	50	63.2

Concluzie

Noua fază staționară modificată chimic poate fi utilizată cu succes, ca fază staționară polară în cromatografia de lichide [295].

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

41. C. J. Welch, J. O. DaSilva, J. Nti-Gyabaah, F. Antia, K. Goklen, R. Boyd, *J. Chromatogr. A*, 1101, 2006, 204
42. U.D. Neue, *J. Sep. Sci.*, 30, 2007, 1611
43. J.G. Dorsey, W.T. Cooper, *Anal. Chem.*, 70, 1998, 591 R
44. U. Truedinger, G. Mueller, K.K. Unger, *J. Chromatogr.*, 535, 1990, 111
45. G. Srinivasan, L.C. Sander, K. Muller, *Anal. Bioanal. Chem.*, 384, 2006, 514
46. J.J. Kirkland, J.W. Henderson, J.J. DeStefano, M.A. van Straten, H.A. Claessens, *J. Chromatogr. A*, 762, 1997, 97-112
133. J.M. Cintron, L.A. Colon, *Analyst*, 127, 2002, 701
134. L.X. Chen, Y.F. Guan, J.P. Ma, G.A. Luo, K.H. Liu, *J. Chromatogr. A*, 1064, 2005, 19
195. S. Goubert-Renaudin, R. Schneider, A. Walcarius, *Tetrahedron Lett*, 48, 2007, 2113
196. G.D. Chen, S.X. Zhou, H.M. Liao, L. Wu, *J. of Compos Mater*, 39, 2005, 215
197. B.G. Gao, R. Wang, H. Jiu, D. Kong, *J. Appl. Polym. Sci.*, 202, 2006, 5808
198. T. Kovalchuk, H. Sfihi, L. Kostenko, V. Zaitsev, J. Fraissard, *J. Colloid and Interf. Sci.*, 302, 2006, 214
199. A.D. Asandei, G. Saha, *Polym. Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 47, 2006, 831
200. K. Matyjaszewski, J. Pietrasik, H. Dong, R. Krishnamoorti, V. Goel, *PMSE Preprints*, 94, 2006, 214
201. C. Oh, C.D. Ki, J.Y. Chang, S.G. Oh, *Mat. Lett.* 59, 2005, 929
202. H. Touzi, N. Sakly, R. Kalfat, H. Sfihi, N. Jaffrezic-Renault, M.B. Rammah, H. Zarrouk, *Sensor and Actuators. B: Chemical* B96, 2003, 399
203. J. Yu, J. Yu, Y-F. Gao, Z-X. Guo, *Chinese J. Polym. Sci.*, 20, 2002, 71
204. C. Sulitzky, B. Rueckert, A.J. Hall, F. Lanza, K. Unger, B. Sellergren, *Macromol.*, 35, 2002, 79
205. H. Bottcher, M.L. Hallensleben, S. Nuss, H. Wurm, *Polym. Bull. (Berlin)*, 44, 2000, 223

206. C. Congiusta, J.Y.Granleese, D.Gravier, L.Hoffman, S.Mathew, D.Clarke, M.Johnston, S.R.Clarke, *Silicon*, 1, 2009, 29
226. F.Meiouet, G.Felix, H.Taibi, H.Hommel, A.P.Legrand, *Chromatographia*, 31, 1991, 335
227. **O.F. Măruțoiu**, T. Hodișan, C. Măruțoiu, A.Simionescu, C. Spinu, I. Bratu, V.Zaharescu, *Rev. Chim.(București)*, 60, 2009, 1293
245. W-T.Tsai, C-W.Lai, K-J.Hsien, *J.Colloid.Interface.Sci*, 297, 2006, 749
247. **O.F. Măruțoiu**, T. Hodișan, C.Măruțoiu, I. Bratu, IC-ANMBES, June 18-20, 2010, Brașov
- 248.**O.F. Măruțoiu**, C. Măruțoiu, E.J. Popovici, Brevet de invenție, nr. 125683, 2011
276. **O.F. Măruțoiu**, C.Tigae, C.Măruțoiu, I.Kacso, I.Bratu, I.Perhaita, 1st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, sept. 7-10, 2011, Craiova
- 284.C.S.Ross, E.V.Shannon, *J.Wash.Acad.Sci.*,15 , 1925, 465
295. **O.F. Măruțoiu**, I. Bratu, C. Măruțoiu, T. Hodișan, M. Lazăr, I. Perhaita, PIM sept. 2011, Cluj-Napoca
- 313.**O.F. Măruțoiu**, I. Gogoășă, C. Măruțoiu, M. Tofană, D. Moigrădean, I. Gergen, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 17, 2011, 46
329. C. Tigae, **O. F. Măruțoiu**, N. Gh. Băghină, M. L.Soran, A.Simionescu, C.Măruțoiu, Separation of Pesticides Mixture by Bidimensional HPTLC, *Rev. Chim. (București)* , 60, 2009, 494
- 340.a. **O. F. Măruțoiu**, I. Gogoășă, M. Tofană, C. Măruțoiu, N. Băghină, I. Gergen, M. Rada, The 2nd International Conference on Food Chemistry, Engineering & Technology, 19-20 May, 2011, Timișoara
- 340.b. **O. F. Măruțoiu**, I. Gogoășă, M. Tofană, C. Măruțoiu, N. Băghină, I. Gergen, M. Rada, *J. Agroalimentary Processes*, 17, 2011, 253
356. B. Tița, **O.F. Măruțoiu**, D. Tița, C. Măruțoiu, M.L.Soran, Z. Moldovan, 17th International Symposium on Separation Sciences, sept. 5-9, 2011, Cluj-Napoca
- 372.A.Baciu, Z.Moldovan, I.Bratu, **O.F. Măruțoiu**, I.Kacso, I.Glajar, A.Hernanz, C.Măruțoiu, *Current Analytical Chemistry*, 6, 2010, 53-59
396. A. Hernanz, I. Bratu, **O.F. Măruțoiu**, C.Marutoiu, J.M. Gavira-Vallejo, H.G.M. Edwards, *Anal.Bioanal.Chem.*, 392, 2008, 263-268
418. C.Măruțoiu, **O.F. Măruțoiu**, A.Simionescu , Brevet de invenție, nr.125185, 2011