

## Raportul Științific

- Contract nr. 643PED/2022, etapă nr 1/2022;
- Cod proiect: PN-III-P2-2.1-PED-2021-3384
- Titlu proiect: **Tehnologie sustenabila pentru procesarea reziduurilor lignocelulozice rezultate din culturile agricole in vederea integrarii in economia circulara**
- Titlul etapei 2022 - WP1 O1. Dezvoltarea unei metode îmbunătățite de separare a hemicelulozelor din reziduurile provenite din culturile agricole (RCA: paie de grau si tulpini de porumb).

## Rezumat executiv al activităților realizate în perioada de implementare (sumar al progresului)

În această etapă s-au colectat cantități suficiente de materii prime vegetale constând în reziduurile provenite din culturile agricole (RCA) și anume: paie de grau și tulpini de porumb (A1.1). Ulterior colectării RCA s-au realizat diverse operații cu scopul condiționării, al stabilizării dar și pentru pregătirea în vederea realizării analizelor cu privire la compoziția chimică vizând atât componentii majoritari - primari: celuloza, hemiceluloze și lignina dar și pe cei minoritari - materii anorganice, substanțe extractibile (A1.2). Valorile stabilite reprezintă baza de calcul pentru activitățile ulterioare - Livrabil L 1.1. Set de date cu privire la caracteristicile fizico-chimice ale RCA.

S-a construit și operat celula de electrodiализă pentru purificarea leziilor de extracție prin separarea ligninei și a alcaliilor (L 1.2.1). S-a stabilit un protocol experimental pentru extracția hemicelulozelor din RCA (livrabil 1.2.2). S-au obținut datele necesare pentru optimizarea al procesului de extracție (L 1.3.1) și s-a stabilit succesiunea de procese și operații unitare ale unei instalații de laborator pentru extracția hemicelulozelor (L 1.3.2).

Diseminarea rezultatelor s-a realizat prin: A) participarea la conferința 6th International Conference on Chemical Engineering Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development October 5 – 7, 2022 – online <http://www.cercetare.icpm.tuiasi.ro/conferinte/ICCE2022/> titlul lucrării poster (flash presentation) > *Lignocellulosic crop residues – characterization as raw materials for bio-based production chain* A. C. Puișel, G. D. Suditu, M. Danu, M. T. Nechita, C. D. Balan; B) Articol trimis spre publicare: *The influence of freeze thaw cycles, ultrasound and microwave pretreatments on alkali extraction of hemicelluloses from agricultural crop residues*, revista Polymers - Special Issue "Extraction, Characterization, and Properties of Plant Polysaccharides"; C) -Website-ul proiectului - <http://sustelcr.icpm.tuiasi.ro/rapoarte.html> cu update permanent.

### Lista activităților aferente etapei I/2022

Activitatea	Gradul de realizare al activității
A 1.1 Colectarea și condiționare unor cantități reprezentative de materii prime: paie de grau și tulpini de porumb	100%
A 1.2 Stabilirea compoziției chimice a materialelor de tip RCA: paie de grau, tulpini de porumb	100%
A 1.3 Testarea preliminară a metodelor individuale de extracție pentru validarea efectelor tratamentelor cu microunde, ultrasunete și a ciclurilor de îngheț-dezghet	100%
A 1.4 Testarea preliminară (screening) a metodelor individuale de extracție pentru validarea efectelor tratamentelor cu microunde, ultrasunete și a ciclurilor de îngheț-dezghet	100%
A 1.5 Optimizarea sistemelor combinate (pretratament-extracție-separare) de extracție a hemicelulozelor	100%
A 1.6 Management și diseminare a rezultatelor: realizare website, gestiune date experimentale, participare la o manifestare științifică, redactare și trimitere spre publicare a rezultatelor, redactare raport de etapă	100%

## Descrierea științifică a activităților aferente etapei I/2022

### A 1.1 Colectarea si conditionare unor cantitati reprezentative de materii prime: paie de grau si tulpini de porumb

Activitati partener –coordonator: A 1.1.1 Colectarea si conditionare unor cantitati reprezentative de materii prime: paie de grau si tulpini de porumb **Grad de realizare -100%**

*Obiectiv – asigurarea unor cantitati suficiente de reziduuri provenite din culturile agricole – RCA pentru desfășurarea activităților proiectului pe parcursul tuturor etapelor sale. Grad de realizare -100%*

In aceasta etapa s-au colectat si s-au conditionat materialele vegetale de tipul reziduurilor din culturile agricole. In contextul anului agricol 2022, din soiurile de grâu cultivate în Romania s-au ales cu trei soiuri cu rezistenta crescută la secetă cultivate cu precădere în regiunile de sud, sud est și nord-est. Soiurile de grâu de la care s-au colectat paie imediat după recoltare sau la scurt timp după recoltare au fost: Sorial, Otilia și Izvor.

Soiul Otilia are o înălțimea medie a plantei este de 75-92 cm cu paie semirigide, în timp ce soiul Izvor are paiul mai elastic, de grosime medie și talia cuprinsă între 90 -105 cm. Și în cazul soiului de grâu sorial s-au determinat înalțimi medii ale plantelor de peste 70 cm. (<https://www.incda-fundulea.ro/fise/pdf/Grau/Otilia.pdf>, <https://www.incda-fundulea.ro/fise/pdf/Grau/Izvor.pdf>);

În cazul tulpinilor de porumb, la colectare s-au luat in considerare soiuri cultivate în zona Moldovei, soiuri timpurii (printre soiurile timpurii de porumb se includ plante care sunt capabile să formeze o cultură într-o perioadă scurtă de timp, la 11-12 săptămâni după plantare) la care recoltarea s-a putut realiza la mijlocul lunii. In conditiile anului agricol 2022, înalțimile medii ale plantelor au fost considerate sub media multianuala, dar la recoltare s-au selectat manual plantele a caror tulpin s-au incadrat in media de 150-200 cm.

Condiționarea pentru realizarea analizelor chimice in cazul paielor de grau implică in prima faza verificarea umiditatii -maxim 12% pentru depozitarea in spatii inchise, ferite de umiditate si actiunea radiatiilor solare. Si in cazul tulpinilor de porum s-a urmarit respectarea acestei conditii.

In a doua faza a conditionarii in cazul paielor s-a urmarit prelucrarea mecanică prin maruntirea unor cantitati suficiente in moara cu ciocanele. Ulterior macinarii pentru determinarile de compozitie chimica s-a realizat o sortare cu ajutorul unor site de laborator cu dimensiuni ale ochiurilor de 1 mm și respectiv 0,5 mm.

In cazul tulpinilor de porumb conditionarea si prelucrarea in vederea analizelor implică si separarea frunzelor a inflorescentei si a panusilor ramase dupa recoltarea srtiuletilor. Concomitent cu aceste operatii s-au separat si acele zone ale tulpinilor afectate de degradarea microbiana sau diversi alti factori. Tulpinile ca atare au fost si ele prelucrate in maniera similară cu paiile de grau: maruntire și sortare.

## A 1.2 Stabilirea compoziției chimice a materialelor de tip RCA: paie de grau, tulpini de porumb.

Activitati partener –coordonator: A 1.2.1. Stabilirea compoziției chimice a materialelor de tip RCA: paie de grau, tulpini de porumb.

**Grad de realizare -100%**

*Obiectiv – stabilirea continuturilor componentilor chimici ale reziduuri provenite din culturile agricole – RCA constituite din paie de grau și tulpini de porumb. Grad de realizare -100%*

Biomasa lignocelulozică are drept constituenți chimici primari celuloza, hemicelulozele și lignina și reprezintă o resursă regenerabilă (Tumuluru et al, 2011). Cele mai importante categorii de materiale lignocelulozice sunt: lemnul și deșeurile de lemn, reziduurile provenite din culturile agricole (RCA), speciile lemnoase, fracții din deșeurile municipale precum deșeurile de hârtie (Wertz și Bédoué, 2013). Componentii organici ai biomasei lignocelulozice sunt generați prin biosinteză și înglobează carbonul sub formă organică (Klemm et al., 1998). Celuloza este un polimer natural constituit din unități de  $\beta$ -anhidroglucoză legate în pozițiile (1,4). Macromoleculele acestea sunt interconectate prin intermediul legăturilor de hidrogen și a forțelor van der Waals care-i determină cristalinitatea.

Celuloza este polizaharida primară a pereților celulari ai plantelor vegetale (Klemm et al., 1998; Popa, 2013). Hemicelulozele sunt polizaharide diferite de celuloză prin natura monozaharidelor constituyente, dar care însoțesc microfibrilele celulozice și realizează legături între acestea (Ren și Sun, 2010). Funcție de monozaharidele constituyente acestea pot fi: xilani, manani, glucuronoxilani, glucomanani, galactoglucomanani, galactomanani, xiloglucani (Popa, 2013; Kopetz, 2013).

Lignina este un polimer de natură aromatică constituit prin polimerizarea dehidrogenativă a trei unități fenilpropanice de bază: alcoolul p-cumaric, alcoolul p-coniferilic și alcoolul p-sinapic. Lignina și hemicelulozele constituie matricea amorfă a materialelor și acționează ca liant al fibrelor celulozice. Lignina conferă rigiditate mecanică materialului vegetal, având în același timp un caracter hidrofob și stabil la atacul microbian (Berlin și Balakshin, 2014). Pe lângă celuloză, hemiceluloze și lignină în biomasa lignocelulozică există și un număr de componenți minoritari: taninuri, polifenoli, lipide, terpeni și esteri (Popa 2013).

Ținând seama de specificitatea RCA aceste determinări au o importanță particulară, rezultatele acestora dictând direcția și potențialul de conversie în produse cu valoare adăugată; pe de altă parte informațiile generate se constituie ca punct de plecare pentru selecția celor mai adecvate metode de procesare (Bian et al., 2012; Sun et al., 2014). Severitatea tratamentelor de extracție este dată de factori ca temperatura, pH-ul și natura reactivilor utilizați afectează caracteristicile componentilor separați din RCA (celuloză, hemiceluloze, lignină). Au loc modificări ale cristalinității, ale maselor moleculare, ale structurii chimice și ale proprietăților acestora (Sun și Sun, 2002; Doherty et al., 2010; Mancera et al., 2011; Sun et al. 2014). Specificitatea direcției de variație și gradul de transformare a componentilor DAL ca rezultat al fracționării poate fi estimată prin tehnici analitice adecvate alese ca o consecință a materialelor studiate.

### **Scurtă descriere a metodelor de analiză utilizate pentru caracterizarea RCA**

Pregătirea probelor de tulpini vegetale (deșeuri agricole) pentru analiza chimică s-a realizat conform metodelor standard (TAPPI T257 cm-02 - Sampling and preparing wood for analysis), prin

măcinare în stare uscată în dezintegrator. Materialul măcinat a fost sortat printr-o sită cu ochiurile de 0,5 mm, pentru analiză reținându-se fracțiunea rămasă pe sită.

Umiditatea se determină ca pierdere de masă suferită de o probă de material prin uscare la etuvă la temperatura de  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ , până în momentul în care, între două cântăriri succesive efectuate la interval minim de o oră de uscare nu depășește precizia balanței.

Cenușa. Conform prevederilor metodei TAPPI T211 om-07 - Ash in wood, pulp, paper, and paperboard: Combustion at  $525^{\circ}\text{C}$ , principiul metodei constă în separarea substanțelor minerale în urma arderii complete a elementelor combustibile dintr-o probă de material, înțelegându-se în mod convențional reziduul ajuns la masă constantă după combustia probei la  $525\pm 25^{\circ}\text{C}$ . Pentru analiză s-a folosit materialul la care s-a determinat în prealabil umiditatea.

Extracția cu solvenți organici. Principiul metodei constă în extracția dintr-o probă de material cu aparatul Soxhlet a produselor solubile într-un amestec alcătuit din două volume de benzen și o parte alcool etilic. Metoda prevede ca durata de extracție să fie de 6-8 ore cu minim 6 sifonări pe oră (metodele TAPPI T204 cm-07 - Solvent extractives of wood and pulp; T264 cm-07 - Preparation of wood for chemical analysis).

Extracția cu apă caldă. Metoda constă în extracția materialului vegetal în apă distilată la temperatura de fierbere sub reflux timp de 3 ore, urmat de filtrarea reziduului rezultat. Cantitatea de substanță solubilă în apă caldă se determină procentual prin diferența între masa absolut uscată a probei inițiale și a reziduului obținut (TAPPI T207 cm-08 – Water solubility of wood and pulp).

Determinarea cantitativă a polizaharidelor constituente și respectiv a ligninei se bazează pe stabilitatea relativă a acestora față de acțiunea unor reactivi chimici – acizi, alcooli, baze, etc. – care pe de o parte dizolvă sau descompun restul polizaharidelor din materialul vegetal, transformându-le în substanțe solubile. Astfel, determinarea conținutului de lignină din materialul vegetal prezintă o mare importanță practică, deoarece randamentul în celuloză a materiei prime dezincrustate este strâns legat de procentul de lignină din țesuturile vegetale. Izolarea și dozarea cantitativă a ligninei se face direct, prin hidroliză și trecerea în soluție a hidraților de carbon, obținând lignina sub forma unui precipitat insolubil.

Metoda lui Klason, transpusă în standardul TAPPI T222 om-06 - Acid-insoluble lignin in wood and pulp și ulterior în metoda NREL/TP-510-42618 reprezintă prima variantă analitică de dozare a ligninei în două trepte: - prima etapă la rece - reactivul (acid sulfuric 72%) hidrolizează polizaharidele greu hidrolizabile până la oligozaharide, care rămân adsorbite în materialul vegetal; - a doua etapă la cald - la temperatura de fierbere cu reactivul diluat la concentrației de 4%, hidroliza zaharurilor se termină până la monozaharide care devin astfel separabile de proba de lucru - trec în soluție. La terminarea fierberii, lignina se lasă să se depună și apoi se filtrează, se spală pe filtru și se usucă în etuvă la  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$  până ajunge la pond constant. Conținutul procentual de lignină se raportează față de materialul vegetal absolut uscat luat în lucru.

Hidrolizatul obținut se neutralizează cu ajutorul carbonatului de calciu sau de bariu și se analizează prin cromatografie lichidă de înaltă performanță pentru stabilirea conținutului de monozaharide: glucoza, xiloză, arabinoză. Pe baza acestor date se pot efectua calcule cu privire la compoziția chimică a materialelor de tip RCA studiate.

În tabelul A 2.1 se pot observa datele cu privire la compoziția chimică a paielor de grau, valorile fiind însoțite și de abaterea standard pentru fiecare categorie. Suplimentar în tabel pot fi vizualizate și valori ale densităților aparente ale acestor materiale precum și umiditatea determinată la recoltare. În tabelul A2.2. se observă valorile obținute pentru compoziția chimică a tulpinilor de pomb comparativ cu restul organelor vegetative și ponderea acestora.

**Tabelul A2.1 Compozitia chimica a paielor de grâu – Livrabil L 1.1. Set de date cu privire la caracteristicile fizico-chimice ale RCA. Gradul de realizare - 100%**

Soiul	Celuloza [NREL/TP-510-42618], %	Hemiceluloze [NREL/TP-510-42618], %	Lignina insolubila in mediu acid [NREL/TP-510-42618], %	Lignin a solubila in mediu acid [NREL/TP-510-42618], %	Substante extractibile cu acetona [TAPPI T280 pm-99], %	Substante extractibile cu apa calda [TAPPI T 257 cm 85], %	Materii anorganice -cenusa [NREL/TP-510-42622], %
Otilia W <sup>r</sup> 12% d.a.=120 kg/m <sup>3</sup>	50.45	24.97	18.67	1.95	2.17	15.47	5.57
Abaterea standard	1.98	0.38	1.12	0.12	0.03	0.02	0.06
Sorial W <sub>r</sub> d.a.=110 kg/m <sup>3</sup>	45.42	26.01	15.8	2.45	4.09	18.08	6.44
Abaterea standard	1.45	0.24	0.48	0.11	0.042	0.51	0.17
IZVOR d.a.=130 kg/m <sup>3</sup>	49.9	27.27	20.6	1.83	2.49	13.6	4.88
Abaterea standard	0.59	0.3	0.11	0.16	0.05	0.50	0.14

**Tabelul A2.2 Compozitia chimica a tulpinilor de porumb– Livrabil L 1.1. Set de date cu privire la caracteristicile fizico-chimice ale RCA. Gradul de realizare - 100%**

ZMS - tulpini de porumb si elemente vegetative Umiditate la recoltare -14% Densitate aparenta -160kg/m3							
Tulpini 40% din masa plantei	38.33	19.25	20.06	1.46	3.37	13.45	4.46
Abaterea standard	1.62	1.50	0.94	0.25	0.10	2.2	0.07
Frunze 30% masa plantei	38.83	21.3	21.58	1.1	2.21	14.5	2.48
Abaterea standard	1.5	0.03	0.256	0.15	0.18	0.89	0.17
Panuse 25% din masa plantei	41.52	19.4	15.14	1.22	0.91	16.2	1.18
Abaterea standard	1.02	0.14	0.97	0.03	0.12	1.56	0.07

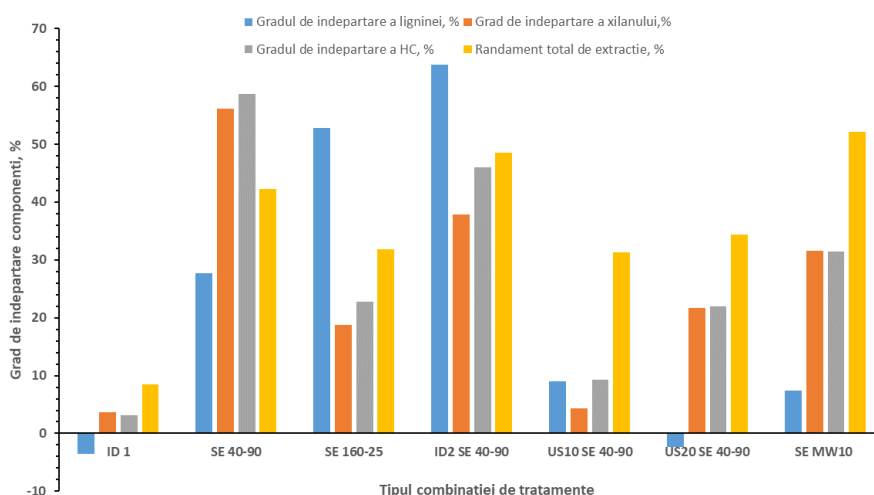
### A 1.3 Testarea preliminară a metodelor individuale de extracție pentru validarea efectelor tratamentelor cu microunde, ultrasunete și a ciclurilor de îngheț-dezghet

Activități partener: A.1.3.1. Testarea preliminară (screening) a metodelor individuale de extracție pentru validarea efectelor tratamentelor cu microunde, ultrasunete și a ciclurilor de îngheț-dezghet

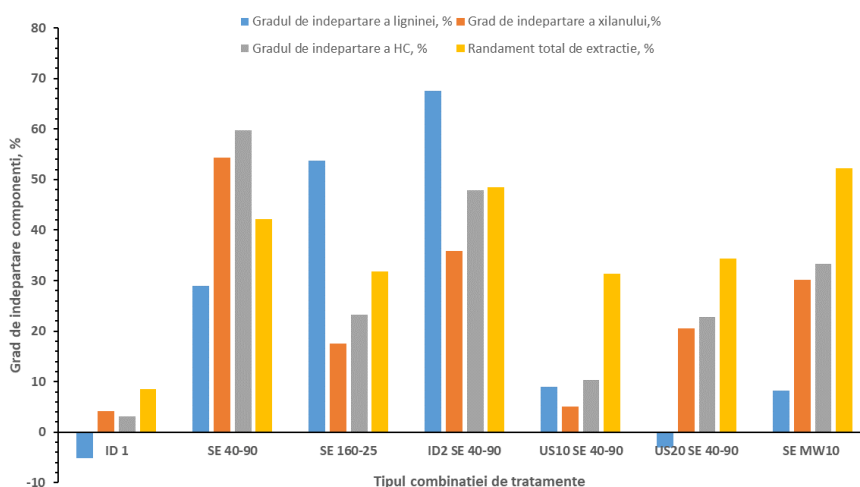
#### Grad de realizare 100%

*Obiectiv – stabilirea efectelor tratamentelor extractive asupra conținuturilor de componente chimice primare ai reziduuri provenite din culturile agricole – RCA constituite din paie de graș și tulpini de porumb. Grad de realizare -100%*

În figurile A.1.3.1. se observă efectele tratamente individuale extractive și respectiv al unor tratamente succedate de extracție alcalină cu sol 5% NaOH, durată 40 minute la 100 °C ; extracții în câmp de microunde (durate de 10 și respectiv 20 minute), și respectiv extracții în câmp de ultrasunete (40 kHz). În cazul succesiunii cicluri de îngheț-dezghet (s-au utilizat un număr maxim de 4 cicluri) rezultatele care arată efectul acestora asupra gradelor de îndepărtare a componentelor sunt prezentate tabelat –tabelele A1.3.1 și respectiv A 1.3.2.



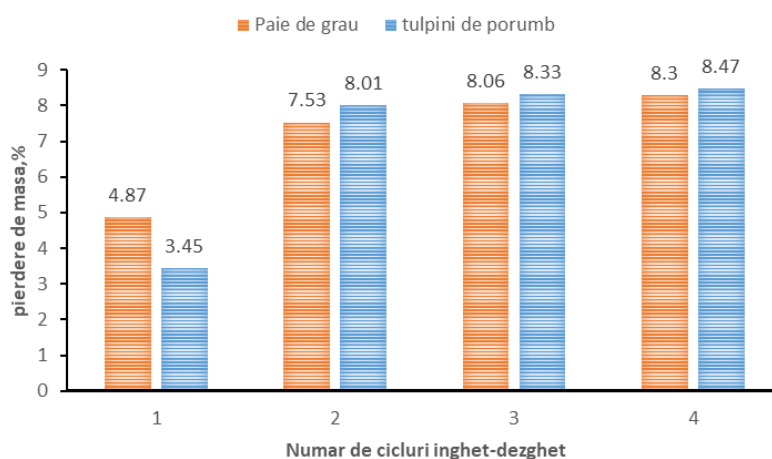
**Figura A 1.3.1** Efectul individual al diferitelor tipuri de pretratamente asupra gradului de îndepărtare a componentelor din RCA –paie de graș



**Figura A 1. 3.2** Efectul individual al diferitelor tipuri de pretratamente asupra gradului de îndepărtare a componentelor din RCA –paie de graș

**Tabel A 1.3.1** Semnificatia notatiilor din figurile A3.1 și A 3.2

ID	Simbol etapa pretratament inghet-dezghet
SE 40-90	Simbol etapa de extractie cu NaOH (extractie cu soda caustica) primul numar simbolizeaza durata, al doilea temperatura in grade Celsius
	toate extractiile s-au realizat cu solutie de hidroxid de sodiu de concentratie 5 % - 50g/L
US10	Tratament cu ultrasunete timp de 10 minute
US20	Tratament cu ultrasunete timp de 20 minute
SE MW10	Extractie cu NaOH pentru care s-a utilizat incalzirea cu microunde (100°C) – durata 10 minute



**Figura A 3.2** Efectul pre-tratamentelor de tip cicluri inghet dezghet asupra valorii pierderilor de masa

**Tabel A 1. 3.2** Efectul ciclurilor de inghet dezghet asupra rezultatelor extractiei prin tratamentul alcalin al paielor de grau

Tipul secventei de pretratament	Randament de extractie, %	Gradul de indepartare a ligninei, %	Gradul de indepartare a xilan, %	Gradul de indepartare a HC
Paie de grâu				
SE 40-90	42.21	27.73	56.19	58.68
ID 1 SE 40-90	45.20	25.66	61.75	63.43
ID 2 SE 40-90	47.30	23.59	58.41	60.02
ID 3 SE 40-90	45.60	23.66	56.19	56.51
ID 4 SE 40-90	45.10	24.23	51.48	54.80



**Tabel A 3.2** Efectul ciclurilor de inghet dezghet asupra rezultatelor extractiei prin tratament alcalin al tulpinilor de porumb

Tipul secventei de pretratament	Randament de extractie, %	Gradul de indepartare a ligninei, %	Gradul de indepartare a xilan,%	Gradul de indepartare a HC
Tulpini de porumb				
SE 40-90	43.32	11.97	55.02	55.06
ID 1 SE 40-90	45.75	19.32	56.29	56.76
ID 2 SE 40-90	45.60	15.25	52.33	54.80
ID 3 SE 40-90	45.12	18.03	47.01	50.24
ID 4 SE 40-90	43.32	11.97	55.02	55.06

Concluzionam ca cea mai facila secventa de extractie a hemicelulozelor este totusi varianta clasică deoarece ar putea fi transpusa cu usurinta la nivel industrial avand in vedere instalatiile existent si costurile de modificare a acestora. Desi tratamentele cu ultrasunete si/sau extractia in camp de microunde poate fi considerata ca avand rezultate benefice si mai rapide ele au neajunsul implementarii mai groaie datorita pretului de cost aferent modificarilor instalatiilor industriale.

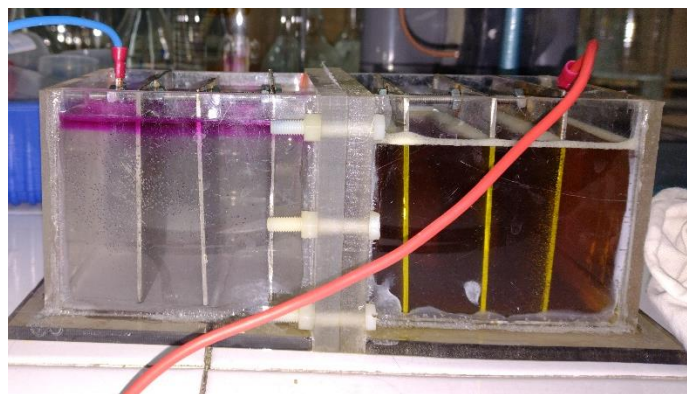
#### A 1.4. Separarea ligninei și a alcaliilor din leșiile de extracție prin electrodiализă

Activități partener: A 1.4.1. Studiul procesului de separarea ligninei și a alcaliilor din leșiile de extracție prin electrodiализă (ED)

*Obiectiv: demonstrarea posibilității creșterii concentrației hidroxidului de sodiu în leșia generată așa extracția alcalină a hemicelulozelor de tip xilan din reziduurile provenite din culturile agricole concomitent cu stabilirea unei ecuații care să indice dependența procesului de parametri de operare ai celulei de electrodiализă*

Recuperarea agenților de extracție a hemicelulozelor de tip xilan din RCA reprezintă o problemă prin necesitatea de a reduce consumul de agent de extracție cât și din considerente economice - prin recuperarea și sau concentrarea soluției reziduale și reutilizarea ei la un ciclu nou de dezincrustare, se pot obține reduceri semnificative ale consumului de reactivi. O variantă privind concentrarea hidroxidului de sodiu în soluțiile reziduale este tratamentul electrochimic în celule de electrodiализă cu membrane cation selective - electrodiализă. Aceste membrane sunt în mod curent folosite în industria produselor cloro-sodice. Prin electrodiализă se poate crește concentrația hidroxidului de sodiu NaOH în leșie în vederea recirculării sau/ și se pot separa și alte produse precum hidrogenul sau lignina (Nong ș.a., 2015; Fatehi și Chen, 2016; Singh și Ghatak, 2017).

Membranele schimbătoare de ioni permit trecerea și deci separarea prin difuzie a ionilor, împiedicând transportul moleculelor. Funcție de natura polimerilor și scopului pentru care au fost concepute membranele se împart în 3 categorii: membrane de schimb anionic care permit difuzia anionilor; membrane de schimb cationic și membrane de dublu schimb care permit trecerea anionilor într-o direcție și respectiv a cationilor în cealaltă. Această ultimă categorie de membrane este cunoscută și sub denumirea de membrane bipolare (Szep, 1998; Haddad ș.a., 2017). Proprietățile ion selective ale membranelor schimbătoare de ioni sunt date de structura chimică a polimerilor din care sunt realizate.

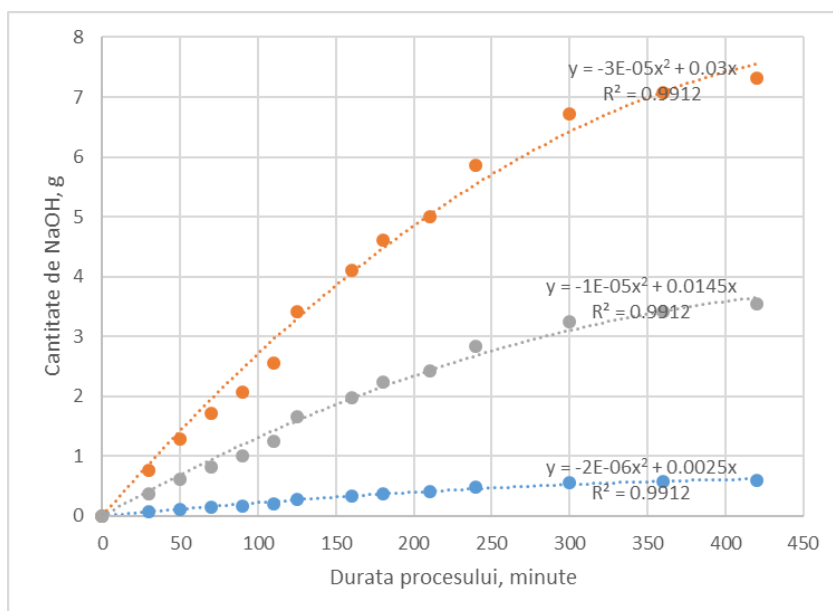


**Figura A 1.4.1** Celula de electrodiализă în care se observă formarea hidroxidului de sodiu în compartimentul catodic (alimentare prin conductor albstru,-) și prezenta leșiei de extracție alcalină în compartimentul anodic (+, alimentare prin conductor roșu). Celula utilizează o membrană cation selectivă de tip Nafion 2050

În condițiile electrodiализă, deplasarea ionilor se realizează funcție de sarcina acestora: anionii către anod respectiv cationii către catod. Dacă în structura celulei de electrodiализă se realizează o compartimentare prin intermediul unei membrane schimbătoare de ioni, migrarea ionilor va conduce la creșterea concentrației acestora. Spre exemplu, în cazul utilizării unei membrane cation-schimbătoare, compartimentul catodic se va îmbogăți în cationi deoarece la aplicarea unei diferențe de potențial, aceasta va permite trecerea cationilor din compartimentul anodic în cel catodic. În

urma proceselor electrochimice în compartimentul catodic se mărește concentrația hidroxidului de sodiu ca efect al migrării prin membrană a ionului de sodiu. În acest fel, soluția din compartimentul catodic poate fi îmbogățită în hidroxid de sodiu, după care poate fi reutilizată la extracție.

**Regimuri de operare in electrodiализa.** Într-o prima situație (I) celula de electrodiализa este alimentată cu energie electrică menținând tensiunea constantă și fără a regla intensitatea curentului electric și implicit densitatea de curent, funcționarea acesteia fiind oprită la atingerea valorii minime a intensității curentului electric în sistemul considerat (0,05A). Acest mod de operare este denumit mod **potentiostatic**. Utilizarea densității de curent constantă este denumită operare **galvanostatică**. Funcționarea în mod galvanostatic este oprită fie la atingerea limitelor de tensiune a sursei utilizate (29,2 V, durata de ~ 300 minute).



**Figura A 1.4.2** Variația cantității de hidroxid de sodiu produs în regim galvanostatic pentru cele trei valori diferite ale densității de curent  $4\text{ mA/cm}^2$  – curba cu albastru;  $19.5\text{ mA/cm}^2$  curba cu gri și cu  $38,5\text{ mA/cm}^2$  curba portocalie.

O primă concluzie care se desprinde este posibilitatea producerii hidroxidului de sodiu prin electroliza a soluției reziduale rezultate la extracția RCA membrană cation-selectivă. Pentru reducerea consumului energetic durata procesului de electroliză este limitată de reducerea excesivă a conductivității sub  $5\text{ mS/cm}$  și a pH-ului în compartimentul anodic (sub valori de 5,5), la valori de peste 400 minute.

În regim galvanostatic variația densității de curent și a duratei electolizei. Soluția reziduală concentrată în alcalii prin electroliză poate fi folosită pentru completarea necesarului de alcalii pentru extracție, cu impact deosebit de favorabil asupra consumului efectiv de alcalii. Studiul influenței factorilor de proces prin metoda suprafeței de răspuns va permite stabilirea modului în care variabilele independente influențează procesul de electrodiализa. Astfel constatăm că un rol important îl au atât densitatea de curent cât și stabilirea unei ecuații model și identificarea condițiilor optime.

## A 1.5 Optimizarea sistemelor combinate (pretratament-extractie-separare ) de extractie a hemicelulozelor

Activitati partener: A 1.5.1 Optimizarea sistemelor combinate (pretratament-extractie-separare ED) de extractie a hemicelulozelor

Pentru optimizarea extractiei hemicelulozelor de tip xilan din paiele de grau si respectiv din tulpiniilor de porumb s-a ales un program factorial de tipul centrat-compus-rotabil de ordinul II, cu doua variabile independente: concentratia hidroxidului de sodiu folosit pentru extractie si respectiv factorul de severitate.

Pentru realizarea studiului de optimizare a procesului de extractie alcalina s-a preferat secventa sau combinatia RCA suspuse la doua cicluri inghet dezghet si ulterior extractie alcalina cu solutii de hidroxid de sodiu de diferite concentratii în domeniul 3-7%. Variabile dependente s-au considerat alese astfel încât să se poată extrage maximul de informații prin exploatarea programului factorial. Factorul de severitate este o notiune care combina matematic durata extractiei cu temperatura la care se realizeaza procesul prin intermediul ecuatiei A 1.5.1. Avantajul acestui tip de program este, că pe baza unui număr rezonabil de experimentări, se pot stabili ecuațiile de dependeta dintre variabilele independente si cele dependente.

$$FS = t * e^{\frac{T-100}{14.75}} \quad (\text{A 1.5.1.})$$

Unde FS este factorul de severitate, t este durata tratamentului, T este temperatura in °C iar 100°C este temperatura considerata ca referinta

Factorii de influență ai procesului sunt: factorul de severitate FS (X1) concentratia hidroxidului de sodiu (X2). Variabile dependente sunt randamentul de extractie (Y1), continutul de lignina insolubile in mediu acid (Y2), gradul de indepartarea a xilanului, gradul de indepartarea a hemicelulozelor de tip xilan, gradul de indepartare a ligninei solubile in mediu acid.

Modelarea analitico-experimentală implică parcurgerea a mai multor etape. O primă etapă este adoptarea modelului matematic de bază (descriș de ecuația A 1.5.1) pentru procesul studiat, care stabilește legătura între funcția răspuns (funcție obiectiv sau variabilă dependentă) și factorii de influență. Ecuatia generala obtinuta este de forma descriș de relatia (A 1.5.2)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{A 1.5.2})$$

O a doua etapă este stabilirea unui program experimental, în concordanță cu numărul si nivelul factorilor de influență, precum și în funcție de numărul experimentelor repetate planificate. În aceste condiții, s-a apelat la soft-ul specializat Stat Ease Design Expert. Avantajul acestui program experimental este, că pe baza unui număr minim de experimentări, se pot stabili ecuațiile de regresie dintre variabilele dependente (randamentul celulozei, gradul de dezincrustare, caracteristicile de rezistență ale celulozei) și variabilele independente luate în considerare. Programele experimentale generate impreuna cu rezultatele experimentale folosite in modelare cu ajutorul Design Expert sunt prezentate în tabelele A 1.5.1 și A 1.5.2. A treia etapă este realizarea practică a programului experimental generat cu ajutorul Design Expert iar in final, dupa stabilirea modelului matematic se realizeaza validarea experimentală a valorii punctelor de optim etapa a patra.

**Tabelul A 1. 5.1 Parametri utilizati pentru modelare și valorile experimentale pentru sistemul de extractie a hemicelulozelor din paie de grau**

Nr. Crt.	X1 Factor de severitate FS	X2 Concentratie NaOH, %	Y1 Randament total de extractie, %	Y2 Continut de lignina insolubila in mediu acid,%	Y3 Continut de lignina solubila in mediu acid, %	Y4 Continut de xilan, %	Y5 Continut de hemiceluloze, %
1	1	3	34.86	16.01	1.045	25.2	29.14
2	1	5	40.22	12.24	1.001	14.97	18.38
3	1	7	41.6	14.44	0.99	14.1	17.78
4	2	3	49.79	17.21	1.1	19.4	23.5
5	2	5	49.76	15.75	0.93	15.33	19.13
6	2	5	50.55	15.75	0.95	13.58	17.23
7	2	5	49.73	15.75	0.89	14.96	20.76
8	2	5	50.36	14.76	0.94	16.32	19.088
9	2	5	50.22	16.01	0.93	15.11	18.6
10	2	7	56.01	14.7	0.79	10.75	13.82
11	3	3	49.58	8.76	1.04	14.82	18.66
12	3	5	51.43	7.93	0.805	13.2	15.43
13	3	7	54.21	4.89	0.751	8.67	10.47

**Tabelul A 1.5.2 Parametri utilizati pentru modelare și valorile experimentale pentru sistemul de extractie a hemicelulozelor din paie de grau**

Nr. Crt.	X1 Factor de severitate FS	X2 Concentratie NaOH, %	Y1 Randament total de extractie, %	Y2 Continut de lignina insolubila in mediu acid,%	Y3 Continut de lignina solubila in mediu acid, %	Y4 Continut de xilan, %	Y5 Continut de hemiceluloze, %
1	2	5	48.06	7.67	0.92	17.79	21.12
2	2	5	49.68	7.85	0.88	17.30	20.46
3	2	5	47.75	7.91	0.95	17.80	21.67
4	1	5	41.40	10.78	0.96	17.40	22.67
5	2	5	46.76	8.01	0.89	17.47	20.83
6	3	5	54.67	7.13	0.91	15.39	19.11
7	2	3	44.47	8.80	1.14	20.20	24.05
8	1	7	37.70	7.73	0.85	12.22	15.67
9	1	3	38.90	12.35	1.21	19.50	24.36
10	2	5	48.50	7.81	0.88	17.59	21.02
11	3	3	53.57	7.70	1.04	20.20	23.54
12	2	7	50.10	7.13	0.90	12.58	15.64
13	3	7	59.66	7.57	0.87	11.63	13.60

**Tabelul A 1.5.3** Coeficeintii modelului pentru sistemul de extractie al hemicelulozelor din paie de grau

	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup> <sub>1</sub>	X <sup>2</sup> <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	β
Y1	0,95	-6,007	0,27	-0,263	31,77	-0,67	10,44
Y2	0,93	-5,23	0,16	-0,28	18,86	-1,67	6,03
Y3	0,91	7,34*10-3	8,65*10-3	-0,03	0,102	-0,08	1,24
Y4	0,90	-0,204	0,197	0,62	-5,21	-5,36	41,78
Y5	0,91	-0,89	0,22	0,39	-1,86	-5,38	43,48

**Tabelul A 1.5.4** Rezultatele optimizarii si ale testelor pentru punctul de optim pentru sistemul de extractie al hemicelulozelor din paie de grau

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>
Valoare generata de model	1,63	7	51,6	15,63	0,89	11,91	15,48
Valoare obtinuta experimental	-	-	49,89	14,78	0,75	12,12	1,05

**Tabelul A 1.5.5** Coeficeintii modelului pentru sistemul de extractie al hemicelulozelor din tulpini de porumb

	R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup> <sub>1</sub>	X <sup>2</sup> <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	β
Y1	0,96	0	0	0,91	3,76	0,945	36,88
Y2	0,97	0,99	6,89*10-4	0,56	-8,19	-1,66	22,98
Y3	0,95	3,41*10-3	0,022	0,023	-0,17	-0,33	2,105
Y4	0,98	-0,86	-0,22	-0,16	+3,93	-0,53	17,44
Y5	0,96	-0,34	-0,33	-0,156	1,03	1,51	22,96

**Tabelul A 1.5.6** Rezultatele optimizarii si ale testelor pentru punctul de optim pentru sistemul de extractie al hemicelulozelor din tulpini de porumb

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>
Valoare generata de model	3	7	59.6785	7.52008	0.887639	11.2171	13.4703
Valoare obtinuta experimental	-	-	57.5	7.91	0.99	12.3	13.95

Optimizarea sistemului de electrodializa a presupus modificarea parametrilor de lucru si urmarirea raspunsului  $-Y$  = concentratie hidroxid de sodiu exprimata in g/L conform tabelului A 1.5.6.

**Tabel A1.5.6** Variabilele independente si respectiv dependente ale procesului de electrodializa a lesiei de extractie

Nr.crt.	Conductivitate initială (mS/cm)	Dinsitate de current, J (mA/cm <sup>2</sup> )	Durata electrolizei (minute)	C <sub>NaOH</sub> (g/L)
1	93.49	60	180	18,5
2	172	60	105	6,8
3	250	60	30	1,45
4	94	60	30	2.4
5	94	120	105	1.4
6	250	180	30	3.6
7	172	120	105	13.3
8	172	120	105	13,4
9	172	120	105	13.5
10	172	120	105	13
11	250	60	180	11
12	172	120	105	13.3
13	172	120	30	2.4
14	250	120	105	11.5
15	172	120	180	30.1
16	250	180	180	44.5
17	172	180	105	22.4
18	172	120	105	13.5

### Protocolul experimental pentru extractia selectivă a hemicelulozelor de tip xilan din reziduuri provenite din culturile agricole

Tratamentul prin cicluri inghet dezghet se realizeaza prin aducerea probelor in vase cu volume adecvate rezistente la temperature de  $-18^{\circ}\text{C}$  in contact cu apa la un volum solid-lichid de maxim 1-10. Aceste vase se introduce in compartimentul frigorific si se asteapta pana la inghetarea complete a probei. Ulterior proba de material vegetal se dezgheat si partea solida se separa pe o palnie filtranta Buchner sau pe o sita cu dimensiune adecvata a porilor. Faza lichida se poate pastra pentru analize sau se poate colecta ca deșeu. Daca se propune realiza a mai multor cicluri de inghet dezghet aceasta operatie se repeta la ciclul final.

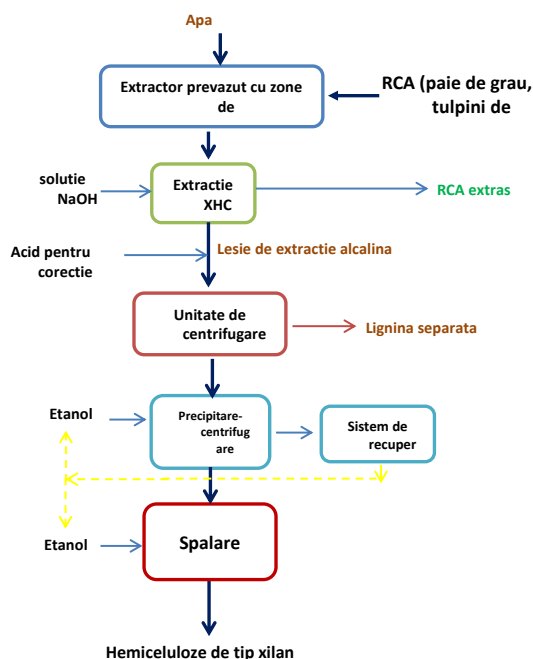
1. Materialul solid ramas pe palnia de filtrare este uscat si conditionat in vederea stabilirii compozitiei chimice: polizaharide si lignin. Aceasta faza poate fi repetata la finalul fiecarei etape de tratament.

2. Materialul vegetal tratat prin cicluri inghet dezghet si conditionat, uscat este adus in contact cu Solutia de hidroxid de sodiu de concentratia droit (1-10%) dupa caz. Amestecul eterogen astfel creat este incalzit in vase de reactive ermetic inchis pentru a preveni pierderile de lichid prin evaporare. Functie de raportul solid lichid ales (1-10 pana la 1-30) este necesar ca amestecul sa fie amestecat prin agitare manuala sau mecanica.

3. La finalul perioadei de tratament (ex. 60 minute) amestecul se raceste fortat prin imersie in apa cu gheata a vasului de reactive sau se pot utiliza si alte metode de racier rapida. Raciera asigura stoparea procesului extractive. Ulterior amestecul de extractive se filtreaza pe palnie de filtrare G2 sau G1 pentru a se asigura lipsa de suspensii solide a fazei lichide.

4. Faza solida ramasa pe filtru este spalata cu apa calduta pana la disparitia coloratiei specific ligninei
5. Faza lichida colectata separate poate fi concentrata sau utilizata ca atare pentru separarea hemicelulozelor in urmatoarele variante:
  - A) Cu indepartarea preliminara a ligninei prin corectia pH-ului la valoarea 5,5 si centrifugarea ulterioara 3000 rpm timp de 10 minute separarea supernatantului si adaugarea de nesolvent in proportie de minim 1:1 (raportul supernatant nesolvent mai ridicat asigura recuperarea mai facila a ). De obicei ca nesolvent se utilizeaza etanol sau metanol. Pentru randamente mai bune se recomanda racirea amestecului la 4 grade Celsius timp de 24 ore. Dupa precipitarea cu etanol hemicelulozele pot fi separate prin centrifugare. Preparatele astfel obtinute (solide) sunt spalate cu etanol in doua cicluri iar indepartarea totala a solventului se realizeaza prin evaporare sub vacuum sau la temperature de mini 50 grade celsius
  - B) Fara indepartarea preliminara a ligninei, caz in care nu se mai corecteaza pH-ul adaugarea de nesolvent realizandu-se direct peste lesia de extractie, urmanduse aceeasi pasi ca la punctul A)
  - C) Ca variante alternative de indepartarea a ligninei in punctul A se poate apela la utilizarea electroodializei in regim stationar cu membrane schimbatoare de ioni.

**Configuratia succesiunii de operatii si procese unitare - instalatie de laborator** este prezentata in figura unde se observa ca un prim proces unitar este cel de inghet-dezghet care poate fi realizat in una sau doua etape intr-un echipament prevazut cu dozator melcat cu doua zone refrigerate si respectiv doua zone de decongelare zonele fiind intercalate.



**Figura A 1.5.1.** Succesiunea operatiilor si proceselor unitare ale instalatiei de laborator pentru extractia hemicelulozelor din RCA –functionare in regim discontinuu

Ulterior pretratamentului de inghet dezghet se realizeaza extractia alcalina cu hidroxid de sodiu intr-un extractor incalzit la temperaturi si concentratii ale hidroxidului de sodiu alese de operator. La finalul etapei de extractie lesia de extractie este separata de masa de material RCA extras (separat si trimis la spalare) si trimisa catre sistemul de centrifugare cu corectia preliminara a Ph-ului la valori cuprinse in intervalul 5-5.5. Separarea ligninei precipitate se realizeaza intr-un sistem de centrifugare I. Supernatantul colectat aici este supus precipitarii prin adaugare de nesolvent (etanol) si supus unei



noi etape de centrifugare si spalare finala. Intermediar etanolul impreuna cu supernatantul epuizat este recuperat intr-un sistem de evaporare.

A 1.6 Managementul si diseminare a rezultatelor: realizare website, gestiune date experimentale, participare la o manifestare stiintifica, redactare si trimitere spre publicare a rezultatelor, redactare raport de etapă.

Activitati partener: A 1.6.1 Diseminarea rezultatelor: realizare website, participare la o manifestare stiintifica, redactare si trimitere spre publicare a rezultatelor, redactare raport de etapa

Managementul rezultatelor s-a realizat prin gestiunea continua a datelor experimentale si asigurarea calitatii acestora – practic s-au acceptat la mediere doar valori experimentale pentru care coeficientul de variati s-a incadrat in limitele prescrise de standarde sau sub valoare maxima de 5%.

Diseminarea rezultatelor s-a realizat prin:

-Participare la conferinta 6th International Conference on Chemical Engineering Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development October 5 – 7, 2022 – online <http://www.cercetare.icpm.tuiasi.ro/conferinte/ICCE2022/> titlul lucrarii poster (flash presentation)> *Lignocellulosic crop residues – characterization as raw materials for bio-based production chain* A. C. Puițel, G. D. Suditu , M. Danu, M. T. Nechita, C. D. Balan

-Articol trimis spre publicare: *The influence of freeze thaw cycles, ultrasound and microwave pretreatments on alkali extraction of hemicelluloses from agricultural crop residues*, revista Polymers - Special Issue "Extraction, Characterization, and Properties of Plant Polysaccharides"

-Website-ul proiectului - <http://sustelcr.icpm.tuiasi.ro/rapoarte.html> cu update permanent.

## Bibliografie

- Berlin A., Balakshin M., Industrial Lignins: Analysis, Properties, și Applications, In Bioenergy Research: Advances și Applications, edited by Gupta V. K., Tuohy M. G., Kubicek C.P., Saddler J., Xu F., Elsevier, Amsterdam, 315-336, 2014
- Bian J., Peng F., Peng X.P., Xu F., Sun R.S, Kennedy J. F., Isolation of hemicelluloses from sugarcane bagasse at different temperatures: Structure și properties, Carbohydrate Polymers, 88, 2, 2, Pages 638-645, 2012
- Doherty W.O.S., Mousavioun P., Fellows C. M., Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers, Industrial Crops și Products, 33, 259-276, 2011
- Fatehi P., Chen J. (2016) Extraction of Technical Lignins from Pulp Spent Liquors, Challenges and Opportunities. In: Fang Z., Smith, Jr. R. (eds) Production of Biofuels and Chemicals from Lignin. Biofuels and Biorefineries. Springer, Singapore
- Guangzai Nong, Zongwen Zhou, and Shuangfei Wang Generation of Hydrogen, Lignin and Sodium Hydroxide from Pulp Black Liquor by Electrolysis, Energies 2016, 9(1), pp. 11
- Klemm D, Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W. Comprehensive cellulose chemistry. Chichester: Wiley VCH; 1998.
- Kopetz H., Renewable resources: Build a biomass energy market, Nature, 494, 29–31, 2013
- Mancera C., Ferrando F., Salvadó J., El Mansouri N.E., Kraft lignin behavior during reaction in an alkaline medium, Biomass și Bioenergy, Volume 35, Issue 5, May 2011, Pages 2072-2079
- Maryam Haddad, Sergey Mikhaylin, Laurent Bazinet, Oumarou Savadogo, Jean Paris, Electrochemical acidification of Kraft black liquor by electro dialysis with bipolar membrane: Ion exchange membrane fouling identification and mechanisms, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 488, 2017, Pages 39-47
- Popa V.I., Biorefining și the pulp și paper industry, in Pulp production și processing: from papermaking to high tech products, V. I. Popa (Ed.), Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, Shropshire, SY4NR, UK, 2013
- Ren J.L. și Sun, R.C. Hemicelluloses, In Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials și Biofuels, edited by Sun R.C., Elsevier, Amsterdam, 73-130, 2010
- Sandeep Singh & Himadri Roy Ghatak (2017): Vanillin formation by lectrooxidation of lignin on stainless steel anode: kinetics and by-products, Journal of Wood Chemistry and Technology, Volume 37, 2017 - Issue 6
- Sun R.C., Sun X.F., Fractional și structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali și alkaline peroxide from barley straw, Carbohydrate Polymers, Volume 49, 4, 1, Pages 415-423, 2002

- Szèp, Alexandru, Electroliza soluțiilor de clorură de sodiu prin procedeul cu membrană schimbătoare de ioni; Cerami, 1998
- Tumuluru, J. S., Sokhansanj S., Wright, C. T., Boardman R.D., Yancey N. A. A Review on Biomass Classification și Composition, Co-firing Issues și Pretreatment Methods, ASABE Annual International Meeting, 2011
- Wertz J.L. și Bédué O., Lignocellulosic Biorefineries, EPFL Press, Lausanne, 2013