

Raportul Științific

- Contract nr. 643PED/2022, etapă nr 1/2023;
- 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 - WP2-3 O2-3 Integrarea procesului de extractie a hemicelulozelor cu cel de obtinere a fibrelor celulozice papetare si stabilirea potentialului de valorificare a fluxurilor lichide reziduale generate prin procesare

Rezumat executiv al activităților realizate în perioada de implementare

(sumar al progresului)

În etapa aferentă anului 2023 s-au obținut rezultate cu privire la condițiile și eficiența separării hemicelulozelor (HC) din leșiile negre (LN) rezultate la dezincrustarea reziduurilor lignocelulozice provenite din culturile agricole –RLCA. S-a elaborat protocolul experimental pentru separarea HC din aceste tipuri de fluxuri lichide. Ulterior s-a propus și s-a studiat un sistem integrat de fractionare a biomasei de tip RLCA care să permită obținerea în sistem integrat a HC și fibrelor celulozice papetare și ligninei. Astfel s-a putut demonstra experimental potențialul unui sistem integrat de fabricare a fibrelor celulozice și hemicelulozelor (L2.1). Concomitent s-au obținut seturi de date care, corelate cu parametrii tehnologici studiați au permis optimizarea secvenței de procesare stabilite. Fluxurile lichide obținute în diferite stadii ale procesării RLCA în sistem integrat au fost caracterizate din perspectiva conținutului de zaharuri și lignina reziduală - cunoscută ca inhibitor al proceselor microbiologice. Setul de date cu privire la caracteristicile fluxurilor lichide reziduale generate în procesarea RLCA (L 3.1.) reprezintă un pas important pentru stabilirea unor cai adecvate pentru îndepărtarea inhibitorilor și stabilirea unei metode adecvate de tratament ca efluent-apa-uzată (L 3.2.) și respectiv a unei metode de valorificare ca flux primar în procesele biotehnologice (L 3.3).

Director de proiect

s.l.dr.ing. Adrian Cătălin Puițel



A1. Recuperarea hemicelulozelor din lesiilor negre de la fabricarea fibrelor celulozice papetare si stabilirea dependentei intre conditiile de proces, materiile prime utilizate si caracteristicile hemicelulozelor separate

Activitatea de recuperare a hemicelulozelor (HC) din lesiile negre (LN) de la fabricarea celulozei a presupus mai întâi efectuarea unor experimente de dezincrustarea a paielor de grâu (PG) și respectiv a tulpinilor de porumb (PG) ale căror caracteristici de compoziție chimică pot fi vizualizate în tabelul 1.1 și separarea ulterioară a HC din LN recuperate din procesul de fabricarea a fibrelor celulozice. Separarea HC din LN de la fabricarea celulozei este cea mai simpla metoda de integrarea a separarii HC cu procesul de fabricarea celulozei [1]

Din punct de vedere experimental s-au abordat mai multe configuratii de procese de fabricare a celulozei (fierbere natron N simplă sau cu etape preliminare de extractie alcalina sau de autohidroliza), iar pentru a putea compara HC obtinute din LN s-au realizat și experimente de extracție convenționala de HC prin metode alcaline în condiții discutate în cadrul etapei 2022. Tot pentru scopuri comparative s-a utilizat și un preparat comercial din categoria HC – xilan din lemn de fag Sigma Aldrich PN X4252 10G. Datele obtinute sunt prezentate în tabelul 1.2, unde se pot observa aspecte cu privire la caracteristicile HC obtinute.

Tabel 1.1 Compozitia chimica a materialelor vegetale utilizate

Tip de biomasa	Glucan, %	Xilan, %	Arabinan, %	LIA, %	LSA, %	EA, %	MM, %
Paie de grau -Izvor cultivar	33.48	20.56	7.04	20.6	1.87	2.49	4.88
Paie de grau –Otilia	34.17	21.62	5.14	22.15	1.31	2.17	5.57
Tarate de grau	60.14	8.59	10.21	24.35	2.38	2.33	3.53
Tulpini de porumb	39.71	14.63	4.38	20.72	1.65	4.36	7.05
Tarate de porumb	39.26	18.28	23.5	21.6	2.65	16.5	2.3
Ciocani de porumb	40.94	32.98	8.54	16.38	2.08	3.2	4.5

LIA – lignina insolubilă în mediu acid; LSA – lignina solubila în mediu acid EA – extractibile cu acetona, MM – materii minerale determinate ca cenusa prin calcinare la 600°C

Din datele prezentate în tabelul 1.2. se constata ca HC separate din LN au în general un grad de polimerizare (GP) mai redus fata de cele obtinute prin extractie simpla din RLCA. Acest lucru este explicabil prin natura coditiilor de proces mai "agresive" in cazul dezincrustării. In plus ca notă aparte facem mentiunea că pentru fabricarea fibrelor celulozice papetare nu se utilizeaza solutii foarte concentrate de hidroxid de sodiu (0,6% pana la maxim 2% fata de extractie alcalina une se ajunge la concentratii ale NaOH de 5% ...10%).

In urmatoarea faza a studiului recuperarii HC din LN s-au introdus si etape preliminare de extractie alcalina (PE) si de tratament autohidrolitic AH - tratare cu apa fierbinte la 100°C timp de 60 minute. S-a constatat că ambele tipuri de tratamente induc modificări ale HC atât din punct de vedere a compozitiei chimice (continut de xilan) cât și a GP.

Pentru a evidientia influența parametrilor de fierbere asupra randamentului de recuperare a hemicelulozelor din lesiile negre provenite de la dezincrustare – fierbere s-a elaborat un program experimental de tip centrat rotabil cu doua variabile: concentratia initială a hidroxidului de sodiu și factorul de severitate, care combina efectul temperaturii și al duratei provesului prin intermediul ecuatiei A.1.1). în care FS este factorul de severitate, t este durata tratamentului, T este temperatura in °C iar 100°C este temperatura considerata ca referinta.

$$FS = t * e^{\frac{T-100}{14.75}} \quad \text{Ecuatia (A 1.1)}$$

Tabel 1.2 Compozitia chimica a hemicelulozelor extrase din tulpini de porumb si din paie de grau prin diferite variante

Nr.	Tipul probei	Glu (%)	Xil (%)	Ara (%)	GP
1	TP 5% NaOH – 85°C, 60 minute	3.11	65.14	5.24	290
2	TP 3% NaOH– 85°C, 60 minute	2.85	62.47	8.95	285
3	NTP (0.6% NaOH) 135°C, 30 minute	4.34	54.40	14.1	273
4	AH TP liquid separated	11.27	7.7	1.28	n.d.
5	AH (100°C 60 min) NTP (0.6% NaOH) – lesie neagra finala	3.35	57.20	12.24	230
6	NTP 0.6% PE (100, 60 min NaOH) lesie de extractie	4.8	49.06	17.93	320
7	NTP 0.6% PE (100, 60 min NaOH) Lesie neagra finala	5.7	61.82	14.51	262
8	PG (otilia) 5% NaOH – 85°C, 60 minute	3.72	62.38	7.59	515
9	PG(Sorial) 5% NaOH – 85°C, 60 minute	3.23	64.23	5.48	330
10	PG(Izvor) 5% NaOH – 85°C, 60 minute	2.38	72.3	4.23	262
11	NPG (0.6% NaOH, 135°C, 30 minute)	3.54	43.12	15.18	255
12	AH NPG	5.32	8.09	0.52	n.d.
13	AH (100°C, 60 minute) +NPG (0.6% NaOH) - lesie neagra finala	3.52	42.79	13.91	236
14	NPG 0.6% PE (100, 60 min NaOH) - lesie de extractie	3.50	46.24	6.31	260
15	NPG 0.6% PE (100, 60 min NaOH) – lesie neagra finala	3.02	50.14	4.85	190
16	Xilan din lemn de fag -Sigma Aldrich PN X4252 10G	0.05	91.34	2.09	255



Figura 1.1 Suprafete de răspuns pentru a) randament de recuperare a hemicelulozelor din leșiile negre de fabricarea fibrelor celulozice din tulpini de porumb b) randament de recuperare hemiceluloze din leșiile negre de la fabricarea fibrelor celulozice din paie de grâu

Analizând figurile 1.1. a) și b) constatam că în cazul tulpinilor de porumb randamentul de recuperare crește odată cu CNaOH la valori reduse ale factorului de severitate (temperaturi mai reduse și durate scurte ale fierberii)- practic la aceste valori ale SF se pot recupera cantități mai mari de HC din LN (~80% din polizaharidele dizolvare). Ulterior, la creșterea SF valoarea randamentului de recuperare scade. În cazul PG efectele sunt ușor diferite iar domeniile de variație sunt diferite existând și porțiuni pe care randamentul de recuperare pare să crească ușor la creșterea valorii SF. Concluzia generală este că la valori mai reduse ale SF se pot obține randamente de recuperare mai bune chiar dacă principiul randamentului de extracție depinde și de condițiile de lucru. Se justifică implementarea unei trepte de preextracție în condiții mai blande.

L2.1. Protocol experimental pentru separarea hemicelulozelor din lesiile negre

Protocolul experimental pentru separarea hemicelulozelor din lesiile negre generate la fabricarea celulozei implică următoarele etape: 1) conditionarea leșiilor negre obținute la fiere prin filtrare pe site de filtrare pentru separarea materialului fin; 2) îndepărtarea ligninei prin reducerea pH-ului până la valoarea 4,5 (se pot utiliza acizi organici, anorganici); 3) recuperarea și a supernatantului prin centrifugare 4) utilizarea supernatantului pentru separarea HC prin metoda cu nesolvent (se pot utiliza acetona, alcool metilic, alcool etilic, alcool izopropilic în raport volumic 1:1 până la 1 la 2); 5) centrifugare și spălare preparate de hemiceluloze obținute.

Pentru caracterizarea ulterioară a hemicelulozelor obținute se pot utiliza metodele menționate și în alte situații – hidroliza cu acid sulfuric 4% la 100-120° succedată de separarea HPLC cu scopul cuantificării monozaharidelor [2], analiza FTIR sau RMN.

A2. Implementarea și testarea de tratamente preliminare de extracție a hemicelulozelor și urmărirea efectelor asupra proprietăților fibrelor celulozice obținute în vederea stabilirii unui procedeu integrat de valorificare

Studiul efectului parametrilor etapei de preextracție asupra proprietăților papetare ale fibrelor celulozice obținute s-a realizat prin modelare prin metoda suprafeței de răspuns. În acest caz s-au ales ca variabile independente concentrația hidroxidului de sodiu, durata procesului și temperatura. Variabilele dependente selectate – proprietățile papetare ale fibrelor celulozice au fost IRT – indice de rezistență la tracțiune; IRP – indice de rezistență la plesnire.

Tabel 2.1. Variabilele independente selectate pentru modelarea dependenței proprietăților papetare ale celulozei

Variabila independentă	Unitate		Domeniu de variație		Simbolizare
			minim	maxim	
Temperatura	(°C)	X1	100	130	T
Concentrația NaOH	% masice.	X2	0.6	1.2	C _{NaOH}
Durata procesului de extracție alcalina EA	minute	X3	30	90	t

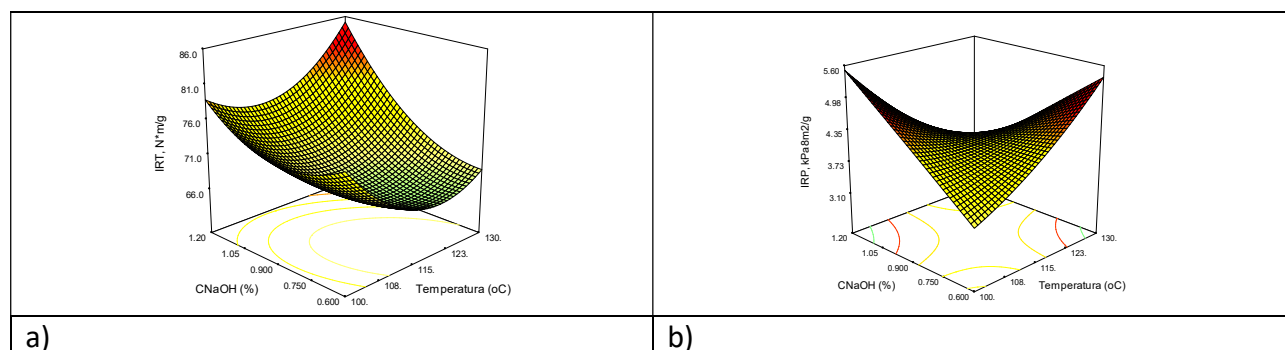


Figura 2.1 Suprafețele de răspuns pentru proprietățile de rezistență mecanică a) indicele de rezistență la plesnire și b) indicele de rezistență la tracțiune

A3 Caracterizarea biomaterialelor obtinute: hemiceluloze, fibre celulozice, lignina

Hemiceluloze obtinute din reziduuri agricole lignocelulozice

S-au urmarit aspecte legate de compozitia si structura chimică a unor probe obtinute în cadrul unor experimente reprezentative. Spre exemplu pentru hemiceluloze deoarece continutul de xilan este maxim in cazul extractiilor cu solutii de NaOH de concentratie 5%. Se poate observa că în ambele cazuri continutul de glucan nu depășește valoarea de 3,5%, continutul de xilan se situeaza în domeniul 60-66%. O afirmație similară este valabilă și pentru conținutul de galactan care nu depășește valoarea de 3%. HC din TP prezintă un continut mai ridicat de xilan in timp ce pentru HC din PG s-au obtinut valori medii de ~60%. Conținutul de arabinan este de 9,8% pentru HC din TP și cu aproximativ 10% mai scăzut pentru HC din PG. În final, se poate observa faptul ca ambele tipuri de probe prezinta un continut de peste 70% polizaharide si ca in acesta este in general mai redus decat al preparatului comercial xylan din lemn de fag, necesitand in continuare o purificare pentru indepartarea continutului de minerale.

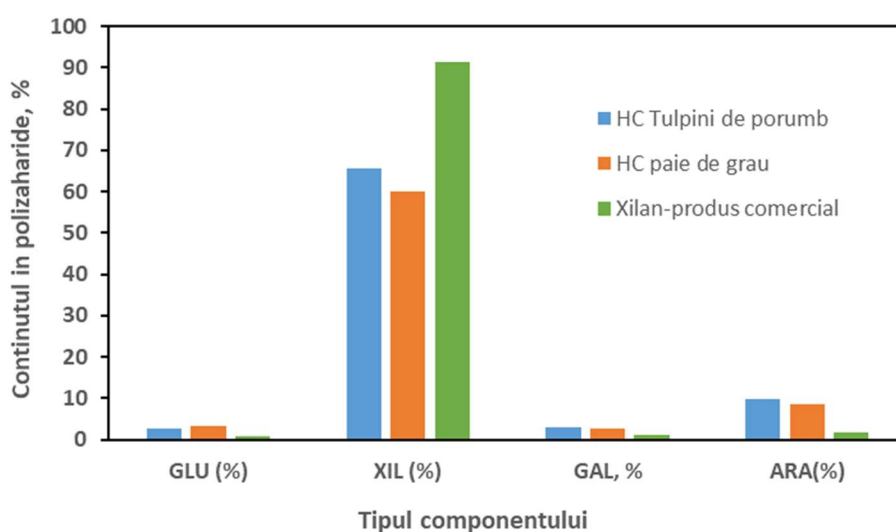


Figura 3.1 Compozitia chimica a hemicelulozelor extrase din tulpini de porumb si paie de grau – comparatie cu un preparat comercial similar

Caracterizarea spectrală comparativă prin IR a indicat prezenta unor benzi puternice de ale legăturilor O-H la $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ și ale C-H din $-\text{CH}_2$ și respectiv 2850 cm^{-1} . În figura 3.2. se prezintă zona $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ pentru ambele tipuri de hemiceluloze si pentru preparatul comercial xilan din lemn de fag. Toate cele trei probe de HC au prezentat în spectru o banda de absorbtie la $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ considerată a fi datorată prezentei apei intermoleculare;. Resturile de carboxilati ai acidului glucuronic sunt evidentiata de prezenta picurilor la ~ 1560 and $\sim 1414\text{ cm}^{-1}$. Picurile vizibile la ~ 1070 and $\sim 1045\text{ cm}^{-1}$ sunt cauzate de vibratiile de intindere ale legăturii C-O structurile cu legaturi C-O-C eterice. Cel mai important aspect este prezenta picului la $\sim 898\text{ cm}^{-1}$ atribuit vibratiilor de intindere ale legaturii C-O din legaturile glicozidice $\beta\text{-}1\text{-}4$ realizate între unitatile de anhidroxilopiranoza ale lantului macromolecular de xilan .

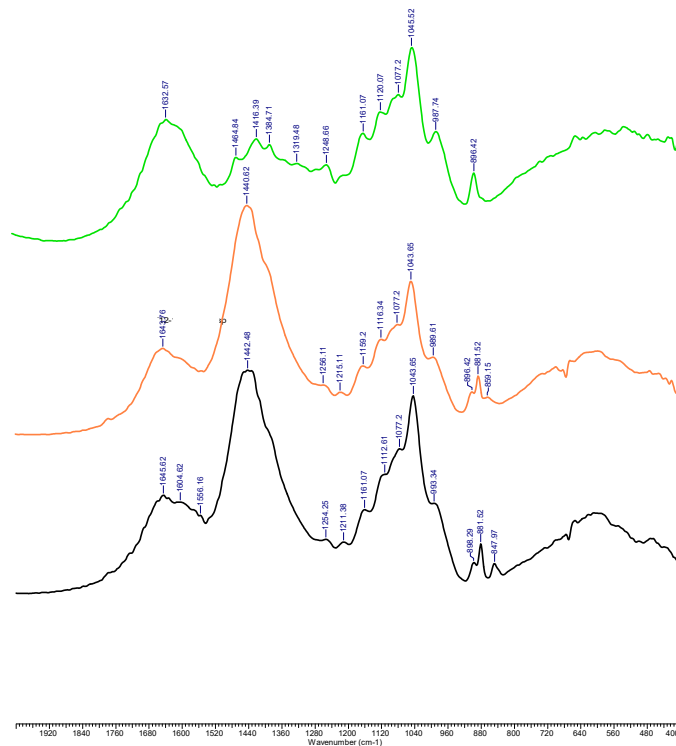


Figura 3.2. Spectrele IR ale preparatelor de hemiceluloze obtinute din tulpini de porumb, paie de grau si ale preparatului comercial xilan din lemn de fag

Tabel 3.1 Rezultate cu privire la procesul de dezincrustare (randament, indice kappa- continut de lignina si viscozitate a celuloze) si proprietatile de rezistenta a celulozelor obtinute din paie de grau

Trial number	Reagent, expressed as NaOH on o.d. straw, (%) *	Total yield, (%)	Pulp Kappa number	Pulp viscosity, (dm ³ /kg)	Tensile index, (N.m/kg)	Burst index, (kPa.m ² /g)	Short span compression index (N.m/kg)
1	NaOH (20%)	40	16.3	1020	55.1	2.3	25.1
2	Na ₂ CO ₃ (20%)	57.6	63	600	51.3	1.96	24.8
3	Na ₂ CO ₃ (16%) +Na ₂ S (4%)	47.5	60	890	47.3	3.02	27.2
4	Na ₂ CO ₃ (10%) +NaOH (10%)	45.7	41	807	57.6	3.94	30.8
5	NaOH (16%) +Na ₂ S (4%)	39.8	11	980	54.2	3.3	28.0
6	NaOH (12%)	48.5	69	1141	41.6	2.67	42.6
7	*NaOH (12%)	42.1	57	982	38.9	2.74	44.1
8	HWT NaOH (12%)	33.2	74	795	37.1	2.54	37.4

Tabel 3.2 Compozitia chimica și proprietățile de rezistența a fibrelor celulozice papetare obtinute din RLCA prin diferite metode

Tipul metodei	Glu (%)	Xil (%)	Ara (%)	Randa ment total (%)	LIA (%)	LSA (%)	DP	IRT, (N·m/g)	IRP, (kPa·m ² /g)
Extractie alcalina 5%NaOH	63.58	12.75	5.67	33.6	6.8	0.75	750	72.4	2.56
Extractie alcalina, 3%NaOH	64.5	13.90	6.55	35.5	8.8	0.95	880	62.9	3.62
Fierbere natron, raw CS	68.7	18.9	2.74	48,3	9.95	1.05	1047	83.2	4.71
Fierbere natron precedată de extractie alcalina	67.5	16.47	3.3	47.13	10.71	1.12	925	75.5	4.35
Fierbere natron precedata de autohidroliza	66.04	19.4	2.72	46.65	11.99	1.22	830	70.4	3.11

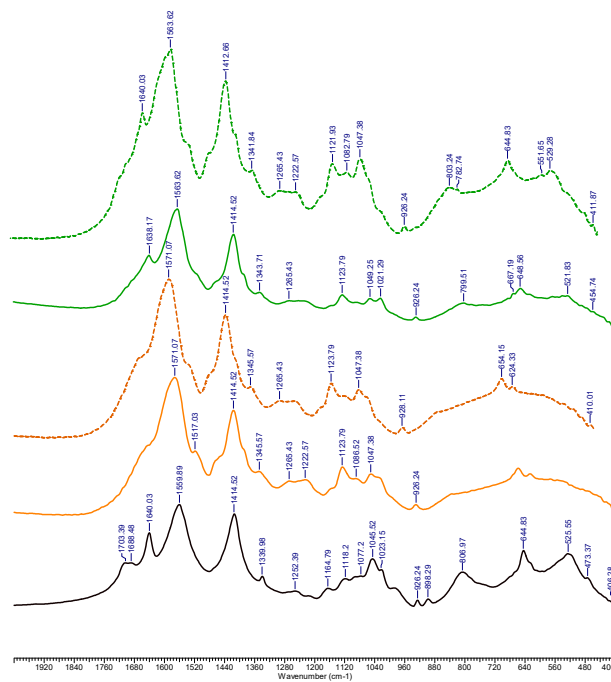
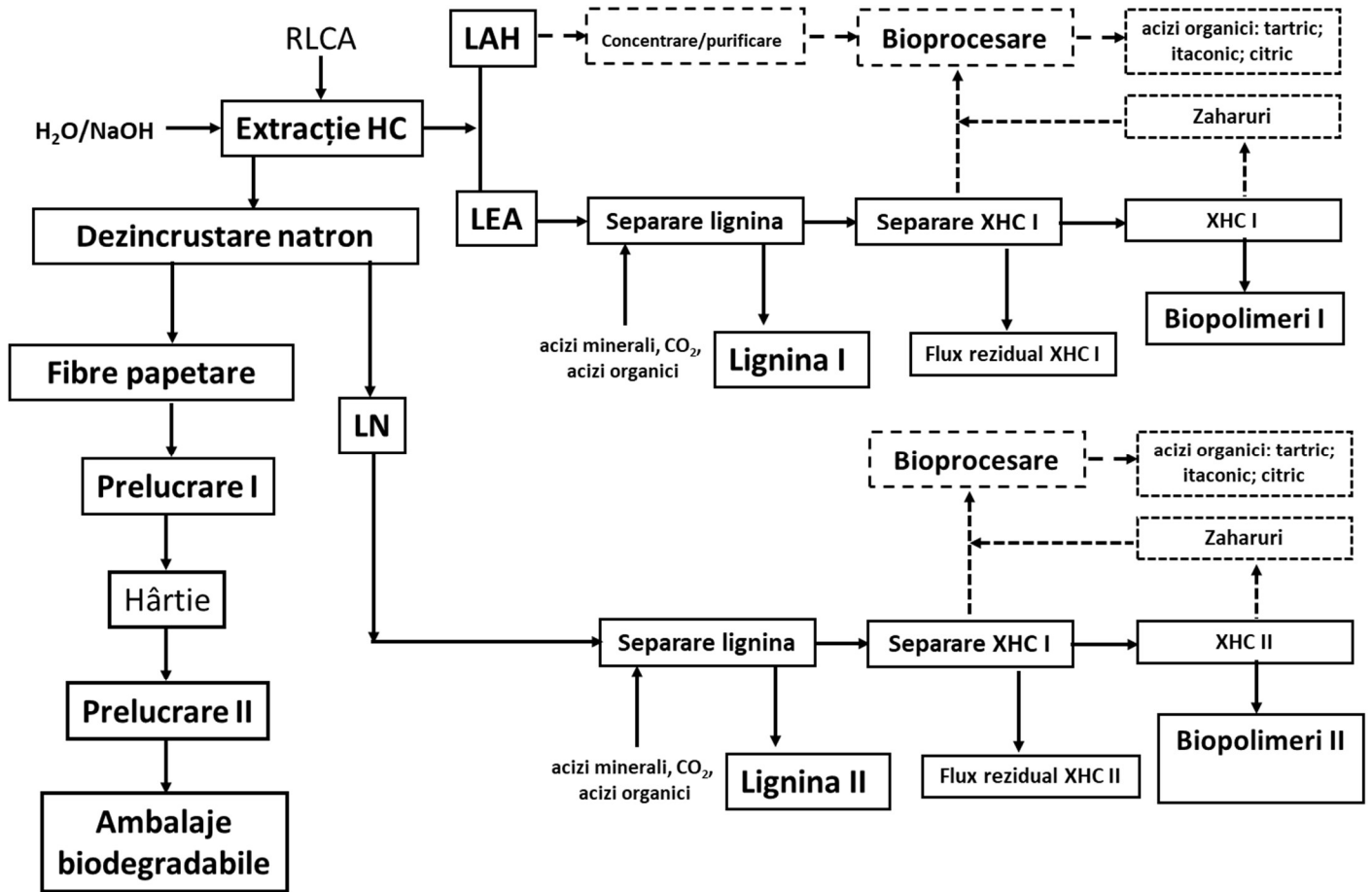


Figura 3.3. Spectrele FTIR ale ligninelor obtinute din diferite leșii de extractive sau leșii negre A-E

Tabel 3.3. Compoziția chimică elementală a probelor de lignină A-E și valoarea puterii calorice superioare calculate pe baza datelor de compoziție chimică elementală

Tipul probei	% C	%H	%O	Putere calorica superioară (MJ/Kg)
A	68.13	9.76	22.10	31.50
B	60.91	6.21	32.88	23.17
C	67.33	6.79	25.87	27.11
D	67.25	7.40	25.33	27.9
E	59.38	7.33	33.29	23.92

(L2.2) - Sistem integrat de fabricare a fibrelor celulozice si hemicelulozelor



A4. Stabilirea compozitiei chimice a fluxurilor lichide reziduale generate din separarea hemicelulozelor si procedeul integrat separare hemiceluloze-obtinere fibre celulozice papetare

L2.3 Set de date cu privire la caracteristicile fluxurilor lichide reziduale generate in procesarea RLCA (L 2.3)

Tabel 4.1 Continutul de polizaharide a lichidelor generate la separarea hemicelulozelor și obținerea fibrelor celulozice

Tipul probei	Glu, g/L	Xil g/L	Gal, g/L	Ara, g/L
Lesie extractie caustica la cald A 5% din cel mix H=10	1.48	10.40	0.86	1.62
lesie B (LE O1)	1.25	1.78	0.76	0.97
Lesie C (LNO1)	1.16	3.34	0.99	1.34
Lesie D (LEO2)	2.65	4.23	1.30	1.86
Lesie D (LNO2)	5.59	5.57	1.36	2.39

Tabel 4.2 Compozitia chimică a lichidelor provenite din diferite faze ale procesării RLCA (TP)

Proba de lichid	Substanta uscată (g/L)	Substante minerale (g/L)	Substante organice (g/L)
A	94.60	55.54	39.06
B	30.27	14.44	15.82
C	39.08	15.50	23.57
D	57.41	23.15	34.26
E	71.74	26.01	45.72

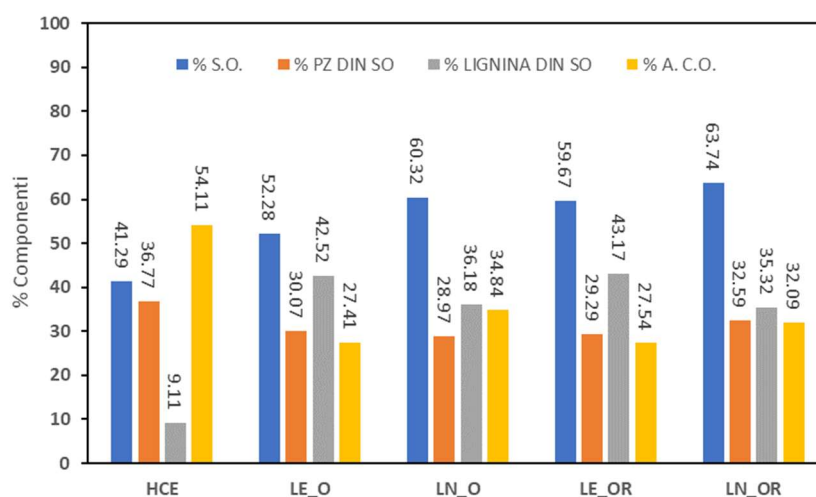


Figura 4. 1. Distributia componentilor in lichidele reziduale rvenite din diferite etape ale procesarii RLCA

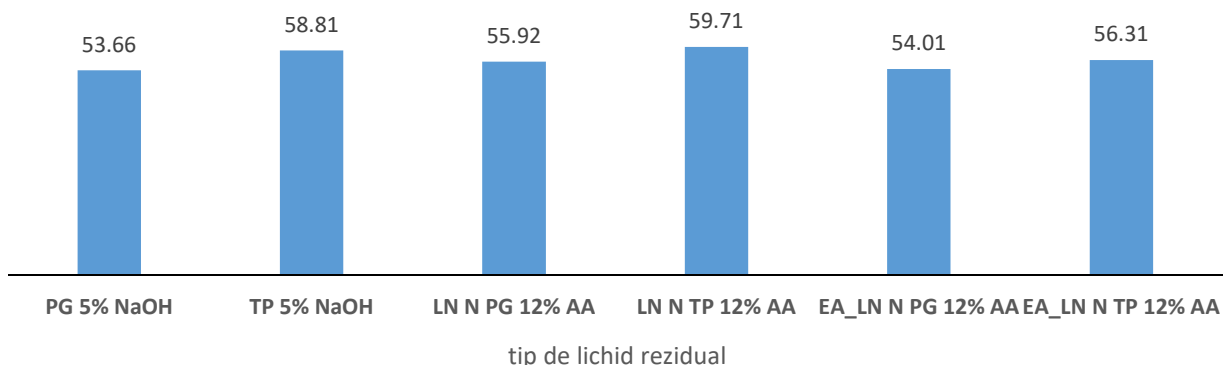


Figura 4.2 Ponderea componentei organice în lichidele reziduale rezultate după separarea XHC

A5. Stabilirea experimentală a unei metode adecvate de detoxifiere a fluxurilor lichide reziduale pentru utilizare ulterioară ca mediu de cultură

Optimizarea procesului de adsorbție pe rășini schimbătoare de ioni prin metoda suprafeței de răspuns a ținut cont de următorii parametri-variabile dependente: temperatura (20-50°C), raport rășină (Solid): fază lichidă (proba) – raport S/L, durata proces de adsorbție (30-90 minute). Răspunsul modelat- variabila dependentă a fost valoarea absorbantului la 320nm, căutându-se minimizarea acesteia. Reprezentările 3D...

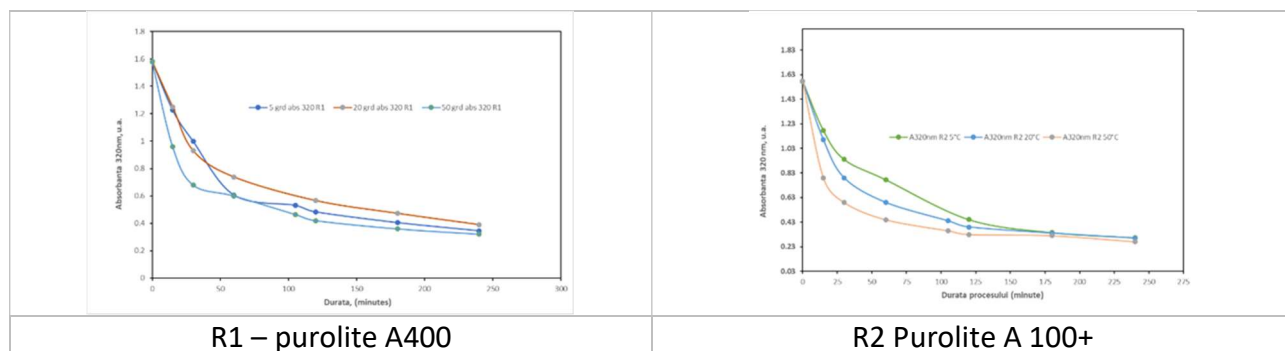


Figura 5.1 Curbe de variație a A_{320} nm obținute pentru cele două rășini schimbătoare de ioni: R1 și R2

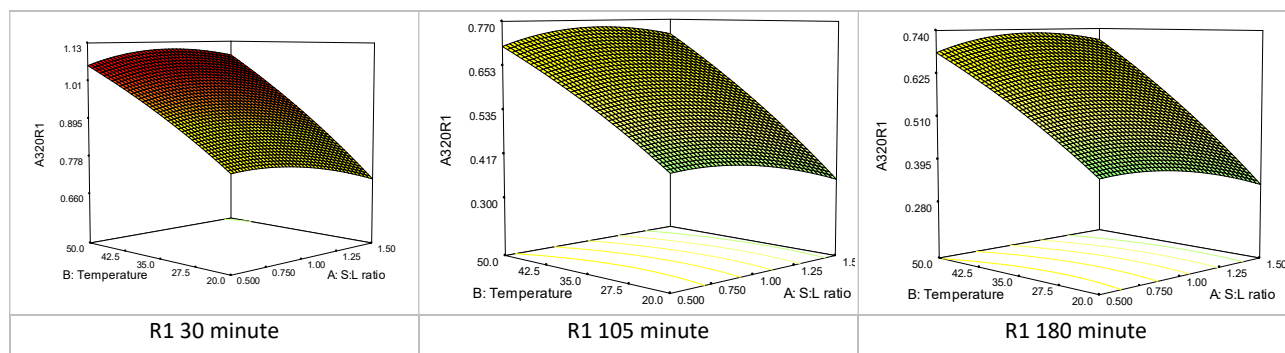


Figura 5.2 Suprafete de raspuns obtinute pentru variatiile absorbantei la 320 nm in urma tratamentului cu rasini schimbatoare de ioni R1

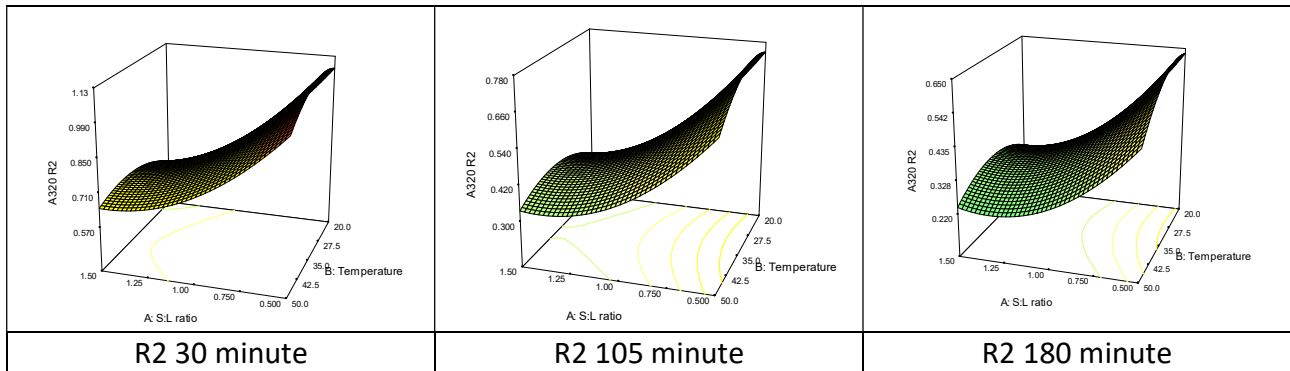


Figura 5.3 Suprafete de raspuns obtinute pentru variatiile absorbante la 320 nm in urma tratamentului cu rasini schimbatoare de ioni R2

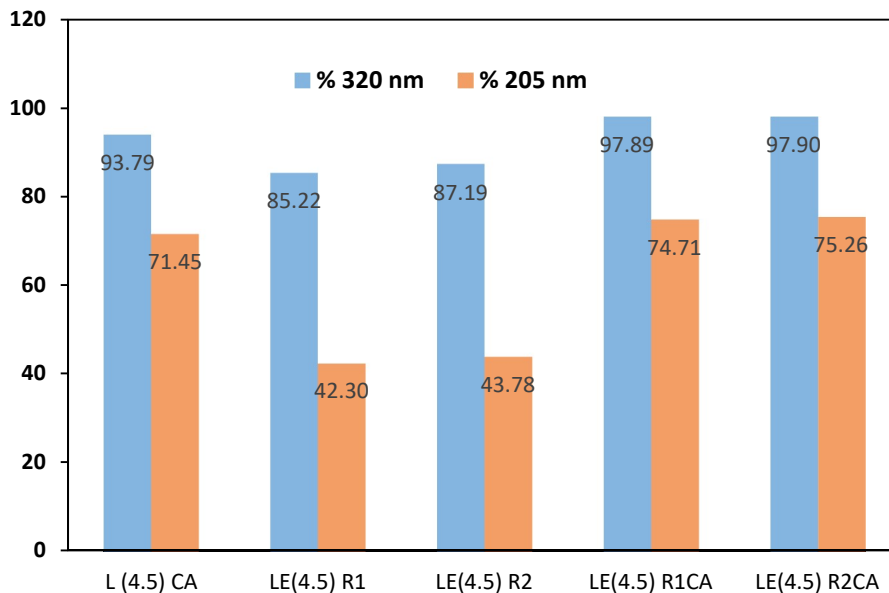


Figura 5.4 Eficienta de retentie a componentei organice acide cu caracter aromatic (asimilabile ligninei insolubile în mediu acid -LSA)

A6. Testarea experimentală a potențialului de utilizare a fluxurilor DeToxedRLF ca materie primă pentru procese fermentative

Metode de valorificare a lichidelor detoxificate ca flux primar în procesele biotehnologice (L 3.3)

Faza 1. Teste pe lichide provenite din recuperare HC după faza de evaporare etanol. S-a testat posibilitatea utilizării lichidelor obținute în procesul de biosinteză a acidului itaconic, utilizând ca microorganism producător fungul *Aspergillus terreus*. Primele experimente au vizat testarea lichidelor obținute din recuperare HC după faza de evaporare/recuperarea etanol folosit ca agent de precipitare a XHC, fără nici o modificare, însă după inoculare microorganismele nu s-au dezvoltat (Figura 1), din cauza unor cantități reduse de zahăruri ușor metabolizabile (glucoza, zaharoza) și a unor cantități de inhibitori: ioni de sodiu, lignina, compuși fenolici, acid acetic (utilizat pentru reducerea pH-ului de la 12 la 4.5).

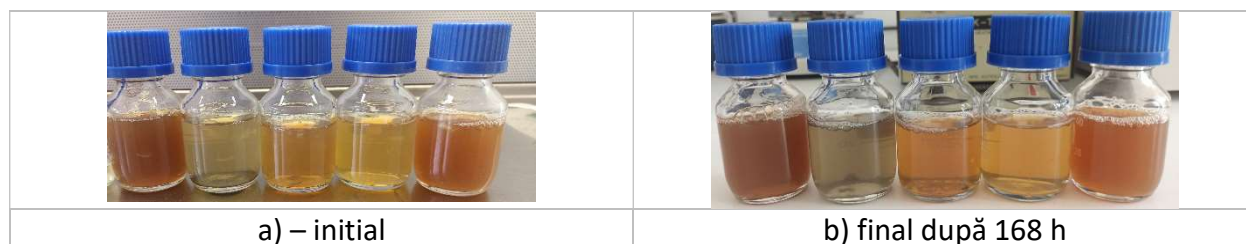


Figura 6.1. Fermentație fără prelucrare lichide (; b – final – 168 h)

Protocol fermentație microbiană: mediul de cultură prin diluarea lichidului de test (20 ml) cu 15 ml mediu de cultură utilizat pentru procesul de biosinteză (0.01g/100 ml KH_2PO_4 ; 0.3 g/100ml NH_4NO_3 , 0.15 g/100 ml MgSO_4 , 0.5 g/100 ml CaCl_2 , 0.015 g/100 ml CuSO_4 , 0.0002 g/100 ml FeCl_3 , 0.001 g/100 ml ZnSO_4 + 5ml soluție de glucoză (10g/20 ml). Mediul rezultat a fost inoculat cu 10 ml inocul.

Faza 2. În a doua fază experimentală, s-a testat lichidul provenit din autohidroliză PG deoarece acesta a prezentat un conținut mai ridicat de zahăruri, așa cum se poate observa și în tabelul ..

Tabel 6.1 Concentrațiile zaharurilor în probele de lichid de autohidroliză a RLCA

Tipul probei	Glucoza, g/L	Glucoza, g/L	Glucoza, g/L	Glucoza, g/L
AH TP	1.14	0.37	0.65	0.69
AH PG	1.53	5.01	0.99	3.06

Hidrolizatul AHPG au fost purificate prin trecere peste rășini schimbătoare de ioni. Mediul rezultat a fost inoculat cu 10 ml inocul. Procesele de fermentație au avut loc în flacoane cu dop de vată care a permis o aerare suplimentară și flacoane fără posibilitate de aerare suplimentară. Pentru **experimentele control** – în locul lichidului purificat (20 ml) s-a utilizat o soluție de substanțe pure cu aceeași concentrație în zahăruri – glucoza, xiloza, galactoză și arabinoză.

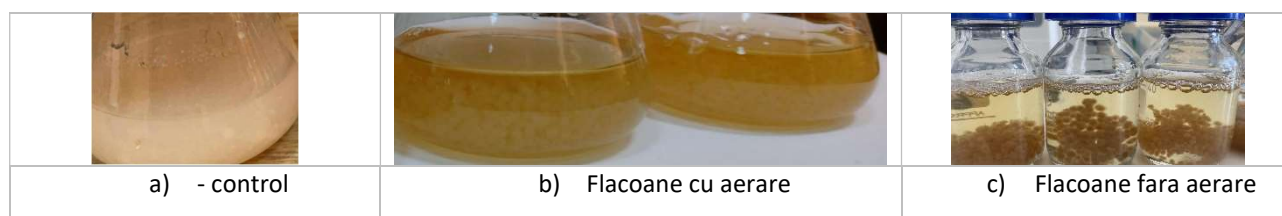


Figura 6.2. Fermentație cu lichide diluate (a1. (72 h); a.2. (168 h)- flacoane cu aerare; b- flacoane fără aerare)

Pe acest mediu s-a înregistrat creșterea microbiană (Figura 2), sub formă de peletă (Figura 3), indiferent de modul de cultivare. În flacoanele închise fără posibilitatea de aerare suplimentară

cantitatea de biomasa a fost mai mica fata de flacoanele cu aerare, datorita unei dezvoltari mai bune a fungilor cu caracter aerob.

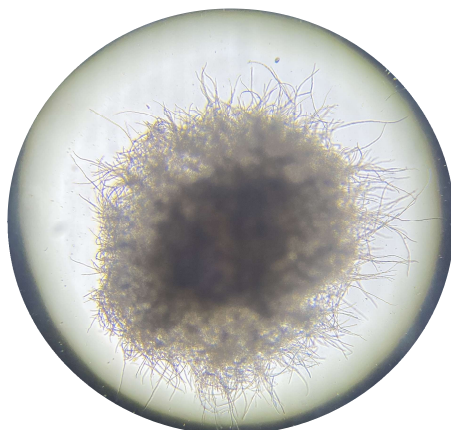


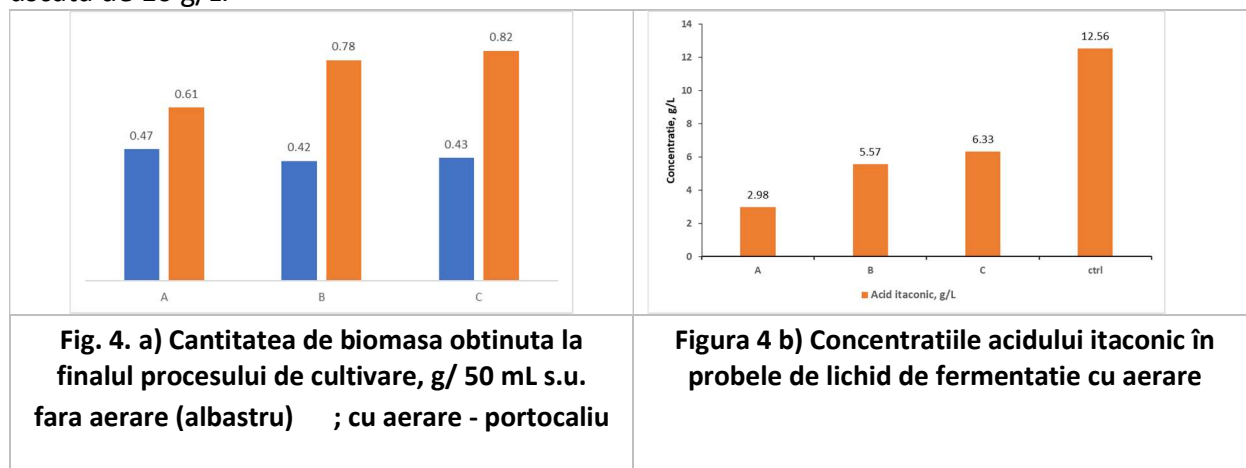
Figura 6.3 Peleti microbieni obtinuti in urma cultivarii

Cantitatea de biomasa obtinuta este prezentata in Fig. 4. Se observa o cantitate mai mare de celule obtinute in procesele cu aerare, si in probele tratate cu rasini. In probele fara aerare, importanta tratamentului de purificare nu a fost la fel de important, cantitatea de biomasa fiind aproximativ egala in toate cele trei probe. In proba control (solutie de zaharuri cu concentratie identica cu lichidul obtinut in urma tratarii paielor) se observa o concentratie a biomasei (g s.u./50 ml) **cu 65% mai mare** datorita lipsei inhibitorilor. Pentru proba de control s-a determinat o cantitate de biomasa de 0,6g/50 cm³ în cazul probelor cu aerare și de 1,3g 50 cm³ pentru varianta fără aerare.

Cantitatea de glucoza a fost consumata in totalitate in probele cu aerare, in timp ce in probele fara aerare cantitatea de glucoza reziduala a fost între: 29,5 și 30 g/L. In cazul celorlalte monozaharide, s-a constatat cantitati detectabile doar pentru xiloza 0,3-0,6 g/L. S-a observat deasemenea diferente între probele purificate (B si C) si nepurificate(proba A), unde peletii au avut cele mai mari dimensiuni, ceea ce implica si o difuzie dificila a surselor nutritive. Diametrul peletilor a fost cuprins între 2 si 4 mm, cu forma sferica (Fig. 5), in probele obtinute in urma prelucrării lichidelor rezultate in urma tratamentelor, mult mai mare fata de diametrul peletilor obtinuti in cazul experimentelor control: 0.52mm. Se observa ca dimensiunile cele mai mari au fost obtinute in probele nepurificate.

Faza 3. Testarea lichidelor provenite din procesul de separare a ligninei a indicat ca acestea nu pot fi utilizate drept mediu de cultură – practice nu s-a putut evidentia creștere microbiană nici după 9 zile de testare –figura 6.

Faza 4 a implicat testarea utiizării XHC ca sursă de C – practic XHC separate după precipitarea cu etanol au fost utilizate pentru reconstituirea unei suspensii apoase cu un continut de substanta uscată de 10 g/L.



Ulterior, o parte din această suspensi a fost tratata cu acid sulfuric pentru obtinerea unor hidrolizate cu continuturi ridicare de zaharuri si component predominant xiloza – tabel 2. In primele 4 probe s-a constatat dezvoltarea biomasei inca din primele 24 de ore, in proba 5, biomasa a inceput sa se dezvolte abia din ziua a 3a – figura 7.

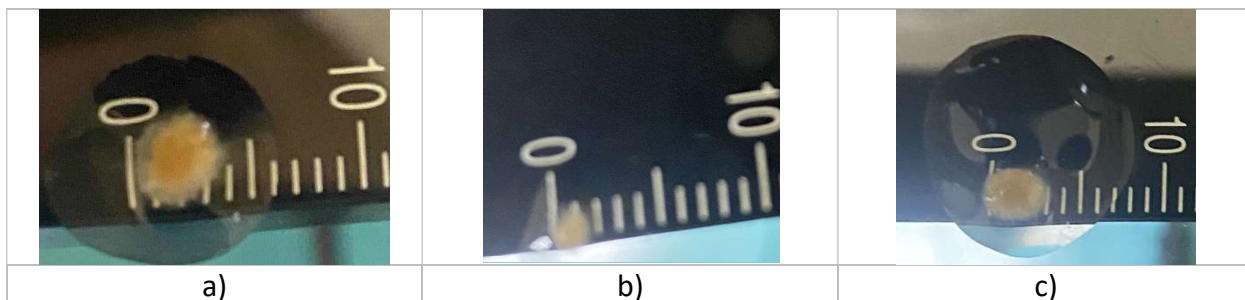


Figura 6.5 Dimensiunea peletilor obtinuti in urma cultivarii



Figura 6.6 Probele testate in faza 3 nu indica nici un fel de crestere microbiana



Figura 6.7 cresterea si dezvoltarea biomasei microbiene cu utilizarea unui mediu de cultura derivat din XHC –fermentatie cu aerare

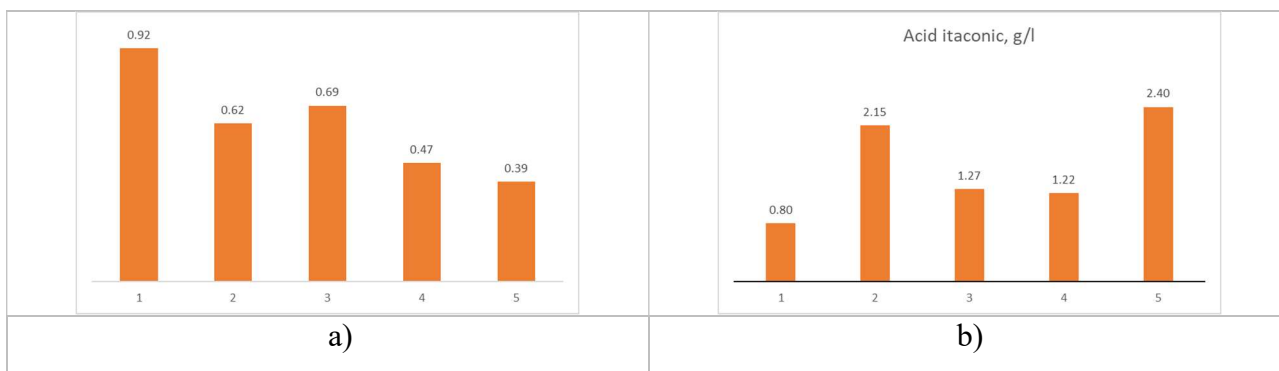


Figura 6.8 Cantitatea de biomasa a) si respectiv concentratia acidului itaconic în cazul fermentatiei XHC si a hidrolizatelor provenite din acestea

Tabel 6.2. Gradul de conversie a zaharurilor în cazul fermentatiei unor probe cu compozitie chimică diferita

Nr. Crt.	Tipul probei	Tip tratament	Conversii zaharuri, % relativ fata de valorile initiale ale concentratiilor initiale in mediul de cultura			
			% Glucoza	% Xiloza	% Galactoza	% Arabinoza
0	Control (monozaharide pure)	-	98.51	96.46	77.99	76.27
1	XHC mix	-	98.71	78.39	72.19	71.51
2	XHC mix hidrolizat	Neutralizare cu BaCO ₃	96.23	83.19	37.99	81.14
3	XHC mix hidrolizat	Neutralizare cu NaOH	95.84	62.68	20.96	47.81
4	XHC mix hidrolizat	Neutralizare cu NaOH succedat de tratament cu R1	98.12	84.00	52.58	58.25
5	XHC mix hidrolizat	Neutralizare cu NaOH succedat de tratament cu R2	98.38	87.20	55.74	62.99

A7. Management si diseminare a rezultatelor: realizare website, gestiune date experimentale, participare la o manifestare stiintifica, redactare si trimitere spre publicare a rezultatelor, redactare raport de etapa

- A. 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%.
- B. Participari cu lucrări la manifestări științifice:
1. Comparative evaluation of Romanian agricultural residues and agro-industrial secondary products as feedstocks for biorefinery, Adrian Catalin Puitel, Nechita Macuha, Dumitru Calugareanu, Catalin Balan Dumitrel, Mircea Teodor Nechita, Dan Gavrilescu, International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM), Iasi, Romania, September 13 – 17, 2023;
 2. Wheat straw - a sustainable resource for romanian paper industry, Dan Gavrilescu, Adrian Catalin Puitel, International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM), Iasi, Romania, September 13 – 17, 2023;
 3. *DE LA PAIE LA HÂRTIE ȘI ALTELE....*, Adrian Cătălin Puițel, Bogdan Marian Tofanica, Cătălin Dumitrel Balan, NOAPTEA CERCETĂTORILOR –SCIENCE FOR FUTURE, IASI, SEPTEMBRIE 2023.
 4. Corn stalk agri-residues - raw material for fiber based biorefinery, Adrian Cătălin Puițel, Mircea Teodor Nechita, Cătălin Dumitrel Balan, Gabriela-Liliana Ailiesei, IasiCHEM 5-MIT 2023, 26 -27Octombrie 2023.
 5. ASESING THE VALORIZATION POTENTIAL OF CORN STALK IN THE CIRCULAR ECONOMY CONTEXT Adrian Cătălin Puitel, Cătălin Dumitrel Balan, Mircea Teodor Nechita, Gabriel Dan Suditu, Gabriela-Liliana Ailiesei
- C. LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN REVISTE DE SPECIALITATE CU FACTOR DE IMPACT:
1. Optimization of Alkaline Extraction of Xylan-Based Hemicelluloses from Wheat Straws: Effects of Microwave, Ultrasound, and Freeze–Thaw Cycles, Polymers, Special Issue "Extraction, Characterization, and Properties of Plant Polysaccharides" <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/4/1038>
 2. Integrated hemicellulose extraction and papermaking fiber production from agro-waste biomass, Adrian Cătălin Puițel, Cătălin Dumitrel Balan, Gabriela-Liliana, Ailiesei, Elena Niculina Drăgoi, Mircea Teodor Nechita, Polymers, Special Issue "Extraction, Characterization, and Properties of Plant Polysaccharides" <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/4/1038>, în evaluare (R1).

Director de proiect
s.l.dr.ing. Adrian Cătălin Puițel

