

RAPORT ȘTIINTIFIC ȘI TEHNIC

- Contract nr. 643PED/2022, etapă nr 3/2024;
- 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

Director de proiect
Sef lucr.dr.ing. Adrian-Cătălin Puițel



Data:21 IUNIE 2024

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

Etapa din anul 2024 a proiectului a constat în implementarea a doua activități, după cum urmează

A3.1. Analiza, selecția și analiza de inventar a scenariilor de procesare a reziduurilor provenite din culturile agricole (RCA) – Grad de realizare 100%

A 3.2 Analiza impactului ecologic cu ajutorul instrumentelor specifice evaluării ciclului de viață în vederea stabilirii tehnologiei adecvate și sustenabile de procesare a RCA cu potențial de integrare în economia circulară - Grad de realizare 100%

Cele două activități au avut drept obiectiv evaluarea performanței de mediu a tehnologiilor de valorificare a biomasei provenite din deseuri vegetale și a fost realizată prin intermediul metodologiei de evaluare a ciclului de viață.

Cele două activități au fost realizate complet și la timp, obținându-se rezultatele planificate și îndeplinind indicatorii prevăzuți în propunerea de proiect. În continuare sunt prezentate **selectiv** cele mai importante acțiuni, precum și rezultatele obținute la implementarea acestor două activități.

Rezultatele ECV au pus în evidență cea mai favorabilă schema din punct de vedere al performanței de mediu (SCHEMA NR 5) și au scos în evidență faptul că evaluarea ciclului de viață este un instrument foarte util pentru evaluarea impacturilor de mediu ale produselor, putând pune în evidență valori ale impacturilor care provin din procese complexe, multicomponent, cum sunt și procesele de valorificare a resurselor de biomasă provenită din deseuri vegetale.

Introducere

Evaluarea sustenabilității proceselor de tratare / modificare a deșeurilor de biomasă în vederea valorificării reprezintă o prioritate și necesitate în practica managementului deșeurilor. Această necesitate rezultă din nevoia de a identifica, cuantifica și înțelege impacturile de mediu adiționale produse de consumurile de energie și reactivi chimici implicate în implementarea proceselor de valorificare a deșeurilor de biomasă, astfel încât să se evite situațiile în care valorificarea unui deșeu să genereze impacturi mai mari decât eliminarea sa prin alte mijloace. Ca regulă generală, dezvoltarea și implementarea tehnologiilor de mediu trebuie să ia în considerare pe lângă criteriile tehnice legate performanța procesului și criterii de mediu (cum sunt consumurile de reactivi și energie), precum și cele economice. Din punct de vedere metodologic, evaluarea sustenabilității proceselor de valorificare a deșeurilor de biomasă poate fi realizată cu ajutorul metodologiei de **evaluare a ciclului de viață (ECV)** a produselor (Barjoveanu et al., 2020; Cucurachi and Blanco Rocha, 2019; Pesqueira et al., 2020) care prezintă următoarele avantaje legate de evaluare:

- **Ia în considerare întreg ciclul de viață al produsului / procesului evaluat** și pune astfel în evidență etapa din ciclul de viață unde sunt generate impacturile de mediu cele mai semnificative. Acest fapt este foarte important pentru analiza și evaluarea proceselor de valorificare a biomasei deoarece prin identificarea locului de generare al impacturilor asupra mediului se poate evita transpunerea acestora dintr-o etapă în alta.
- **Generează profiluri complexe ale impacturilor de mediu.** ECV este o metodă care permite identificarea și cuantificarea mai multor tipuri de impacturi asupra mediului, încadrate de obicei în categorii cum sunt: schimbări climatice, toxicitate, impacturi asupra sănătății umane, impacturi asupra resurselor, etc. Din acest punct de vedere, ECV este o metodă holistică ce permite analiza complexă a impacturilor de mediu putând pune în evidență transferul impacturilor de mediu dintr-o categorie de impact în altele.

ECV este metodologie utilizată în mod tradițional pentru evaluarea produselor (obținute pe scară largă), însă în contextul evaluării materialelor, proceselor și tehnologiilor de mediu în general, în care includem și tehnologiile de valorificare a biomasei din deșeuri de plante în ultima perioadă ECV a primit din ce în ce mai multă atenție în comunitatea științifică, fiind dezvoltate aplicații specifice care se bazează pe inovații metodologice în ceea ce privește unele aspecte și elemente specifice metodologiei ECV. Aceste aspecte inovative se referă la abordarea prospectivă / anticipativă a aplicațiilor ECV (comparativ cu studiile ECV retrospective clasice) în care se evaluează diferite scenarii posibile legate de utilizarea unor noi materiale, procese și tehnologii în valorificarea biomasei, putând pune în evidență acele profile complexe de mediu menționate anterior. O altă direcție de cercetare nouă abordată în cadrul studiilor ECV o reprezintă modul particular de definire a unor elemente esențiale ale studiilor de evaluare a ciclului de viață : granițele sistemelor evaluate, unitățile funcționale, modul de colectare a datelor, implementarea metodelor de evaluare a impactului ciclului de viață având în vedere în special caracteristica recuperării și reciclării produselor din biomasă. În acest context este important de menționat faptul că în cazul evaluării proceselor de recuperare, reciclare și valorificare a deșeurilor este critic modul de definire și utilizare ulterioară a unor elemente definitorii ale studiului ECV (unitatea funcțională, granițele

sistemului și compilarea inventarului ciclului de viață) pentru a evita dublarea impacturilor de mediu (ceea de este denumit *double-counting*).

Evaluarea ciclului de viață are drept obiectiv identificarea impacturilor de mediu potențiale generate în întreg ciclul de viață al unui produs, și include etape și procese de la extragerea materiilor prime, procese de producție, distribuție și transport, consum și utilizare, precum și procesele de la finalul vieții: reutilizare, reciclare sau depozitare finală. ECV urmează o metodologie standardizată conform standardelor ISO 14040 și ISO 14044 (ISO, 2006a, 2006b) care include parcurgerea următoarelor faze:

- Definirea obiectivelor și a domeniului de analiza – care este o etapă de planificare în care sunt definite elementele esențiale ale studiului ECV: obiectul studiului, granițele sistemului analizat, unitatea funcțională, aspecte legate de impacturile de mediu, etc;
- Analiza inventarului ciclului de viață : în care se realizează modelarea proceselor din ciclul de viață prin identificarea și cuantificarea fluxurilor de intrare și de ieșire în și din acestea și raportarea lor la fluxul de referință;
- Analiza impacturilor ciclului de viață – în care valorile din inventarul ciclului de viață sunt transformate în valori de impacturi de mediu potențiale cu ajutorul unor modele matematice care descriu relația cauză – efect (mecanisme de mediu).
- Interpretarea rezultatelor, în care profilurile complexe de mediu sunt completate cu date legate de organizarea inventarului ciclului de viață și cu informații legate de planificarea studiului ECV pentru a formula concluzii și recomandări.

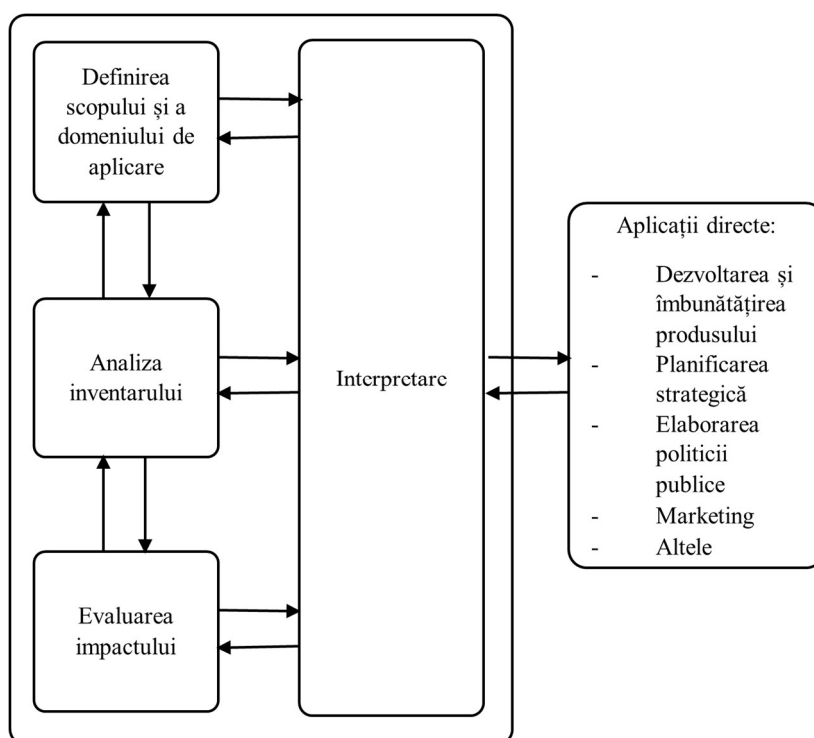


Figura 1. Modelul studiilor de evaluare a ciclului de viață a produselor (Barjoveanu, 2021)

În ceea ce privește evaluarea proceselor de valorificare a biomasei din deseuri vegetale, studiile ECV disponibile prezintă unele elemente particulare:

- Obiectivele studiilor ECV disponibile se concentrează în general asupra caracterizării impacturilor de mediu ale unor procese tehnologice de tratare și transformare a biomasei pentru recuperarea sau generarea unor materiale și produse utile. Unele din studiile consultate au prezentat aceste procese de valorificare a biomasei în stadii incipiente din punct de vedere al maturității tehnologice.
- Atunci când se analizează posibilitățile de dezvoltare tehnologică, sunt investigați parametrii de proces care influențează performanța globală a materialului / tehnologiei, dar și este necesară investigarea posibilităților de transpunere la scară sau definirea unor criterii de performanță (indicatori) în baza cărora să se compare noile tehnologii cu cele vechi.
- Abordarea metodologică a majorității studiilor ECV se bazează pe modelare atribuțională în care inventarele sunt modelate din perspectiva proceselor (process-based) pe baza inventarierii intrărilor și ieșirilor în și din sistem (input-output). De asemenea, o parte semnificativă a studiilor ECV utilizează scenarii pentru a investiga diverse alternative tehnologice,
- Unitatea funcțională a studiilor ECV se bazează în general pe masa de biomasă prelucrată, și mai puține studii definesc o unitate funcțională bazată pe materialele sau produsele obținute. Având în vedere că standardul internațional ISO 14040 recomandă luarea în considerare a funcționalității produsului evaluat, această ultimă abordare (de definire a unității funcționale a produsului obținut) este preferabilă, însă trebuie reținut faptul că întreg sistemul trebuie modelat cu grijă de a nu dubla impacturile de mediu (double-counting);
- În general, granițele sistemelor analizate se rezumă la procesele prelucrare a biomasei analizate, și în putinele cazuri de studii comparative sistemele sunt extinse prin includerea unor etape legate de utilizarea produselor recuperate din biomasa pentru a face ca sistemele să fie echivalente.
- În ceea ce privește provocările și direcțiile de cercetare care necesită aprofundare, se remarcă necesitatea dezvoltării / standardizării unor metodologii pentru colectarea / validarea datelor în vederea transunerii la scară în cazul studiilor care abordează tematici de dezvoltare de material sau tehnologice.

A3.1. Analiza, selecția și analiza de inventar a scenariilor de procesare a reziduurilor provenite din culturile agricole (RCA)

Analiza situației și planificarea studiului de evaluare a ciclului de viață

Conform modelului de studiu ECV prezentat în figura 1, primul pas în realizarea unei evaluări a ciclului de viață constă într-o etapă de planificare în care sunt definite o serie de elemente necesare pentru realizarea în condiții optime a unui astfel de studiu. Astfel, obiectivul principal al prezentului studiu de evaluare a ciclului de viață, în acord cu obiectivul 4 al proiectului îl constituie evaluarea performanței de mediu a scenariilor proceselor de tratare / valorificare a deșeurilor de biomasă provenite din tulpini de porumb pe baza rezultatelor experimentelor realizate la scară de laborator în etapele anterioare ale proiectului. Obiectivul specific al studiilor îl constituie identificarea și cuantificarea impacturilor de mediu potențiale rezultate din implementarea proceselor de tratare și

valorificare a tulpinilor de porumb luând în considerare toate elementele de intrare și de ieșire din aceste procese (fluxuri de reactivi chimici, fluxuri de energie, ape uzate, deșeuri) toate raportate la unitatea funcțională a studiului, după cum sunt prezentate la modul general în figura nr. 2 și descrise succint mai jos.

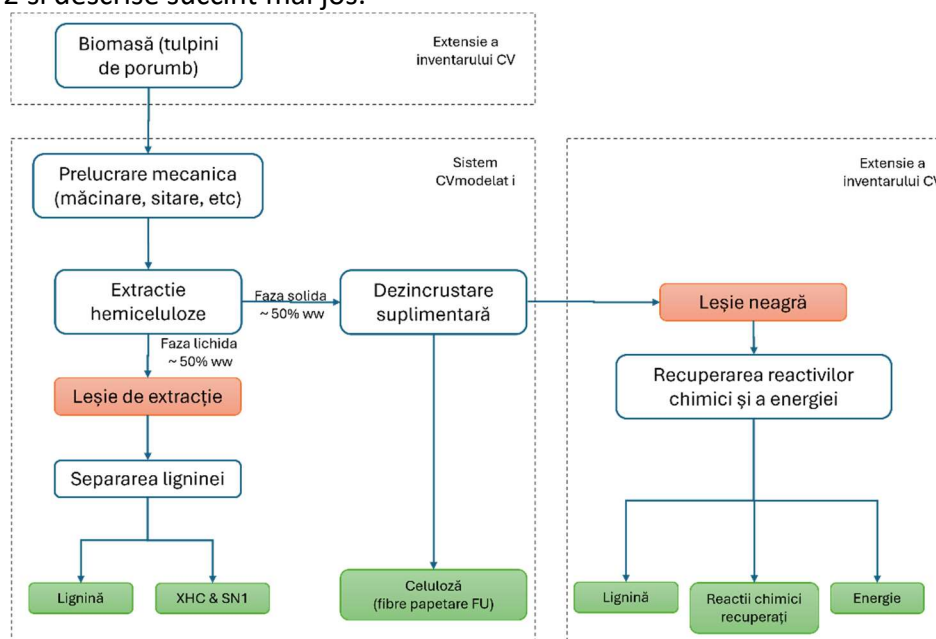


Figura 2. Schema bloc a proceselor de tratare – valorificare a deșeurilor de biomasă din tulpini de porumb

Din punct de vedere operational procedeul de tratare – valorificare integrala a deșeurilor de biomasă constau în introducerea unor faze de extracție preliminară alcalină (înainte de treptele convenționale de extracție a ligninei și hemicelulozelor) prin care se permite îndepărtarea unei părți din lignina și respectiv din hemiceluloze și prin care să se mențină sau să îmbunătățească proprietățile de rezistență mecanică ale fibrelor celulozice papetare FCP obținute. În același timp, se facilitează prelucrarea fluxurilor lichide rezultate această etapă preliminară de extracție în vederea recuperării ligninei și hemicelulozelor în formă polimerică atât din faza lichidă generată în etapa de extracție alcalină (numită în continuare leșie de extracție –LE) cât și din faza lichidă generată la dezincrustare (numită în continuare leșie neagră -LN). Concomitent cu îndepărtarea ligninei și a hemicelulozelor în etapa de extracție alcalina are loc și îndepărtarea unei parti semnificative din componentii anorganici, in mare parte silicați care au impact negativ asupra instalațiilor de regenerare a reactivilor de dezincrustare.

În prima fază, cea de tratament mecanic se urmărește uniformizarea dimensională printr-un procedeu fizic de tocare mecanică până la aproximativ 2-3 cm fapt care conduce la mărirea suprafeței specifice a materialului vegetal înainte de contactul cu soluția de reactivi și creșterea gradului de încărcare cu RCA a reactorului folosit pentru dezincrustare.

A doua fază de tratament este constituită de tratamentul hidrotermic. Această etapă poate fi realizată în varianta tratamentului cu apă fierbinte (TAF) sau în varianta de cicluri îngheț-dezgheț. În varianta tratamentului cu apă fierbinte, biomasa de tulpini de porumb este menținută la temperatura de 100°C timp de 60 minute în mediu apos la un raport lichid/solid de cuprins între 5 și 10. În varianta tratamentului prin cicluri îngheț-dezgheț se respectă același raport lichid-solid iar biomasa este congelată și decongelată repetat.

Experimentele de tratare cu apă fierbinte (TAF), extracție alcalină și dezincrustare a biomasei din tulpini de porumb s-au desfășurat la scară de laborator folosind un reactor de tip autoclavă volumul de 10L realizat din inox, rezistent la presiune, rotativ și prevăzut cu încălzire electrică și reglare automată a temperaturii, fiind înregistrați acești parametri în timpul experimentelor. Practic, pentru realizarea tratamentului cu apă caldă în reactor se introduce cantitatea dorită de biomasă împreună cu volumul de apă corespunzător raportului lichid solid ales (L/S) la $L/S=5-10$). Ulterior, reactorul se închide etanș și se ridică temperatura la 100-120°C valoare la care se menține timp de 30-60 minute, funcție de condițiile experimentale alese. În timpul tratamentului cu apă caldă biomasa suferă transformări care conduc la: pierderi de masă (10~20%), modificarea compoziției chimice care conduce la scăderea pH-ului fazei lichide (de la 6,5 la 4,5) iar conductivitatea electrică crește (de la 0,5 la 5,5 mS/cm).

În faza tratament chimic sunt incluse etapele de extracție alcalină și etapa de dezincrustare. În ambele realizează colectarea leșiei de extracție alcalină și a leșiei negre din care se separă în primă instanță lignina și ulterior hemicelulozele. Faza de tratament chimic este constituită din două etape succesive: extracția alcalină (EA) și dezincrustarea (D). Pentru această fază se utilizează fie biomasă tratată prin TAF fie biomasă direct, ca atare. Practic tulpinile de porumb se introduc în reactor după care se introduce o soluție de NaOH de concentrație 1%. Volumul și concentrația soluției de hidroxid de sodiu sunt calculate funcție de raportul de adaos și de raportul L/S. Ulterior se montează capacul reactorului și se etanșează. Se pornește încălzirea și sistemul de rotație. După atingerea temperaturii de regim, se menține reactorul la această temperatură pe durata de lucru aleasă pentru tratamentul tip TAF. La expirarea duratei de tratament, se oprește încălzirea și rotația se extrage un volum de leșie de extracție -VLE. După extracția LE se repornește sistemul de rotație și cel de încălzire pentru continuare cu etapa de dezincrustare. În acest sens se modifică temperatura de lucru la valoarea de regim pentru dezincrustare 120-140°C iar după atingerea acestei valori se menține reactorul la regim timp pentru o perioadă de timp corespunzătoare duratei de dezincrustare.

La finalul duratei etapei de dezincrustare se oprește încălzirea se efectuează colectarea leșiei negre generate (LN) cât și o degazare pentru reducerea presiunii existente (1,5...2 bar). Ulterior se deschide capacul reactorului și se recuperează materialul dezincrustat (FCP) care este spălat cu apă în mai multe cicluri pentru îndepărtarea restului de leșie neagră. Ulterior, acest material poate fi prelucrat adecvat (de exemplu prin uscare și măcinare) și folosit pentru obținerea de hârtie.

Atât etapa de extracție alcalină cât și în cea de dezincrustare generează un două fluxuri lichide: leșie de extracție (LE) și leșie neagră (LN). Ambele conțin o parte din lignina și hemicelulozele extrase din RCA împreună cu componenți chimici rezultați din degradarea celulozei, ligninei și a hemicelulozelor. Prin prelucrarea acestor două fluxuri se pot separa preparate de lignina brută LB (LE) respectiv LB (LN) și hemiceluloze HC(LE) și HC (LN). Pentru separarea ligninei se apelează la tehnica precipitării acesteia în condiții de reducere a pH-ului până la valoarea de 4..4,5 – precipitare în mediu acid. Ulterior, lignina poate fi separată gravitațional sau mai adecvat prin centrifugare. Lignina separata astfel este ulterior uscată și poate fi valorificată ca atare sau supusă unor operații de purificare ulterioare. Supernatantul obținut este ulterior utilizat pentru separarea HC (LE) prin metoda precipitării în prezență de nesolvent (alcool etilic, metilic sau acetonă) și separare gravitațională sau centrifugare. Concentrații de până la 1 g/L.

Planificarea colectării datelor pentru evaluarea performanței de mediu prin intermediul ECV a avut în vedere definirea tuturor elementelor necesare studiului. Acestea includ:

- **Definirea obiectivelor studiului ECV** are în vedere motivul principal al cercetărilor în această etapă a procesului, și anume investigarea performanței de mediu a mai multor variante de procese inovative și avansate pentru tratarea biomasei din tulpini de porumb în vederea valorificării integrale a acestora prin obținerea de fibre celulozice papetare (ca produs principal), lignina și hemiceluloze ca produse secundare, precum și pentru recuperarea reactivilor chimici utilizați în aceste procese. Analiza prin ECV are în vedere generarea unor profiluri complexe de mediu care să surprindă impacturile de mediu ale acestor procese și care să permită comparația diferitelor variante de parametri de proces, precum și comparația cu alte materiale și procese de biorafinare.
- **Unitatea funcțională a studiului ECV** este definită luând în considerare produsul principal obținut, deci fluxul de referință va fi definit ca unitate de masă de fibre de celuloză papetară.
- **Limitele sistemului analizat** se definesc în relație cu obiectivele studiului și au în vedere includerea în inventarul ciclului de viață a proceselor relevante. Astfel, în acest caz vor fi luate în considerare în sistemul de prim-plan etapele de proces care implică transformarea biomasei de deseuri de tulpini de porumb cu toate procesele și activitățile conexe (condiționare, separare, purificare, testare, regenerare, recuperare, reutilizare, eliminare);
- **Colectarea datelor** s-a realizat având în vedere toate elementele planificate ca mai sus, pe baza unor fișe de colectare a datelor în care au fost înregistrate valori ale fluxurilor de intrare privind consumurile de materiale, chimicale și energie, și ale fluxurilor de ieșire din aceste procese (produse, co-produse, fluxuri de poluante, deșeuri). Pentru colectarea datelor se folosesc fișe de colectare tip, așa cum este exemplificat în tabelul 2
- **Evaluarea impactului asupra mediului** s-a realizat cu ajutorul metodei ReCiPe 2016 care conține 18 categorii de impact, prezentate în tabelul de mai jos. Această metodă este o continuare a metodelor Eco-Indicator 99 și CML 2002 care integrează și armonizează abordările în punctul mediu și cel final al lanțului cauză-efect, într-un cadru consistent. Inițial metoda presupunea integrarea metodelor existente însă toate categoriile de impact au fost actualizate și reevaluate (cu excepția categoriei de impact Radiații ionizante). Nu s-au realizat eforturi pentru a dezvolta categoriile de impact care lipsesc din ambele metode cum ar fi salinizarea, eroziunea respectiv zgomotul (Goedkoop M.J., și colab., 2008). Toate categoriile de impact care fac parte din aceeași arie de protecție au același indicator și același algoritm de calcul pentru ambele puncte în lanțul cauză-efect. Printre cele 18 categorii de impact în punctul mediu utilizate în cadrul acestei metode combinate, se numără și Încălzirea globală, Epuizarea stratului de ozon, Acidifiere, Eutrofizare, Epuizarea resurselor minerale, Epuizarea resurselor de apă etc. Factorii de caracterizare din punctul mediu sunt multiplicați cu un factor de impact pentru a obține valorile de caracterizare din punctul final. Metoda RECIPE include peste 3000 de substanțe caracterizate (www.lcia-recipe.net).

Tabel 1 . Categoriile de impact și indicatori specifici metodei LCIA RECIPE 2016 midpoint

Impact category	Indicator / Characterization model (Abbreviation)	Indicator / Characterization model (Abbreviation)	Unit
Climate change	Global warming potential (GWP)	GWP	kg CO ₂ -eq to air

Impact category	Indicator / Characterization model (Abbreviation)	Indicator / Characterization model (Abbreviation)	Unit
Ozone depletion	Ozone depletion potential (ODP)	ODP	kg CFC-11-eq to air
Ionising radiation	Ionising radiation potential (IRP)	IRP	kBq Co-60-eq to air
Fine particulate matter formation	Particulate matter formation potential (PMFP)	PMFP	kg PM2.5-eq to air
Photochemical oxidant formation: terrestrial ecosystems	Photochemical oxidant formation potential: ecosystems (EOFP)	EOFP	kg NOx-eq to air
Photochemical oxidant formation: human health	Photochemical oxidant formation potential: humans (HOFP)	HOFP	kg NOx-eq to air
Terrestrial acidification	Terrestrial acidification potential (TAP)	TAP	kg SO ₂ -eq to air
Freshwater eutrophication	Freshwater eutrophication potential (FEP)	FEP	kg P-eq to freshwater
Human toxicity: cancer	Human toxicity potential (HTPc)	HTPc	kg 1,4-DCB-eq to urban air
Human toxicity: non-cancer	Human toxicity potential (HTPnc)	HTPnc	kg 1,4-DCB-eq to urban air
Terrestrial ecotoxicity	Terrestrial ecotoxicity potential (TETP)	TETP	kg 1,4-DCB-eq to industrial soil
Freshwater ecotoxicity	Freshwater ecotoxicity potential (FETP)	FETP	kg 1,4-DCB-eq to freshwater
Marine ecotoxicity	Marine ecotoxicity potential (METP)	METP	kg 1,4-DCB-eq to marine water
Land use	Agricultural land occupation potential (LOP)	LOP	m ² × yr annual cropland-eq

Impact category	Indicator / Characterization model (Abvreviation)	Indicator / Characterization model (Abvreviation)	Unit
Water use	Water consumption potential (WCP)	WCP	m ³ water-eq consumed
Mineral resource scarcity	Surplus ore potential (SOP)	SOP	kg Cu-eq
Fossil resource scarcity	Fossil fuel potential (FFP)	FFP	kg oil-eq

Analiza de inventar

Analiza de inventar constă în colectarea datelor, prelucrarea acestora în conformitate cu modelul scenariului de procese de tratare – valorificare a biomasei, compilarea acestor date prin raportarea la fluxul de referință ales. Scenariile de procese de tratare / valorificare, în conformitate cu descrierea din paragraful anterior sunt, de asemenea, prezentate în figurile și tabelele următoare.

Experiment E1

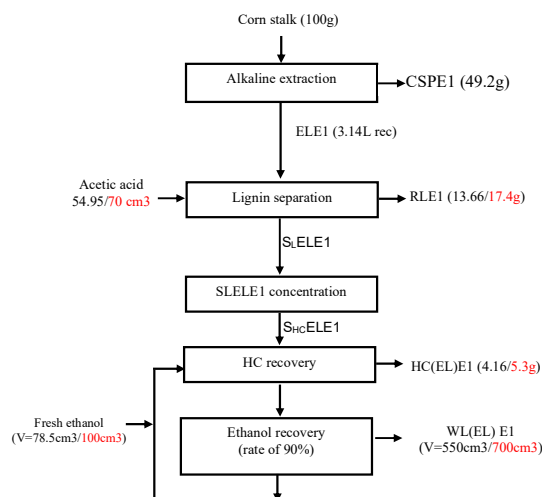


Figura 3. Modelul inventarului ciclului de viață pentru experimentul E1
Experiment E2

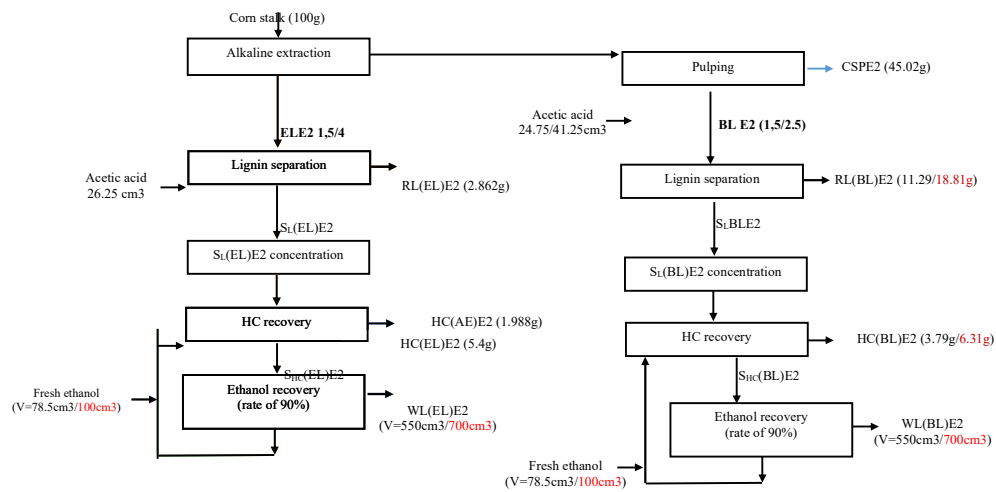


Figura 4. Modelul si inventarul ciclului de viata al experimentului E2

Experiment E3

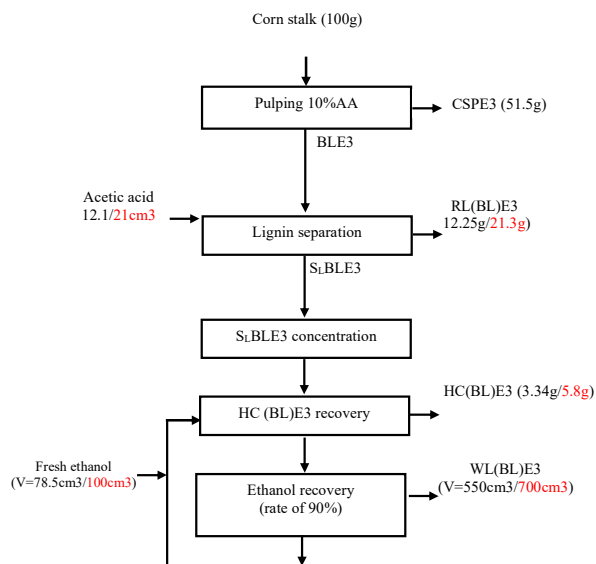


Figura 5. Modelul si inventarul ciclului de viata al experimentului E3

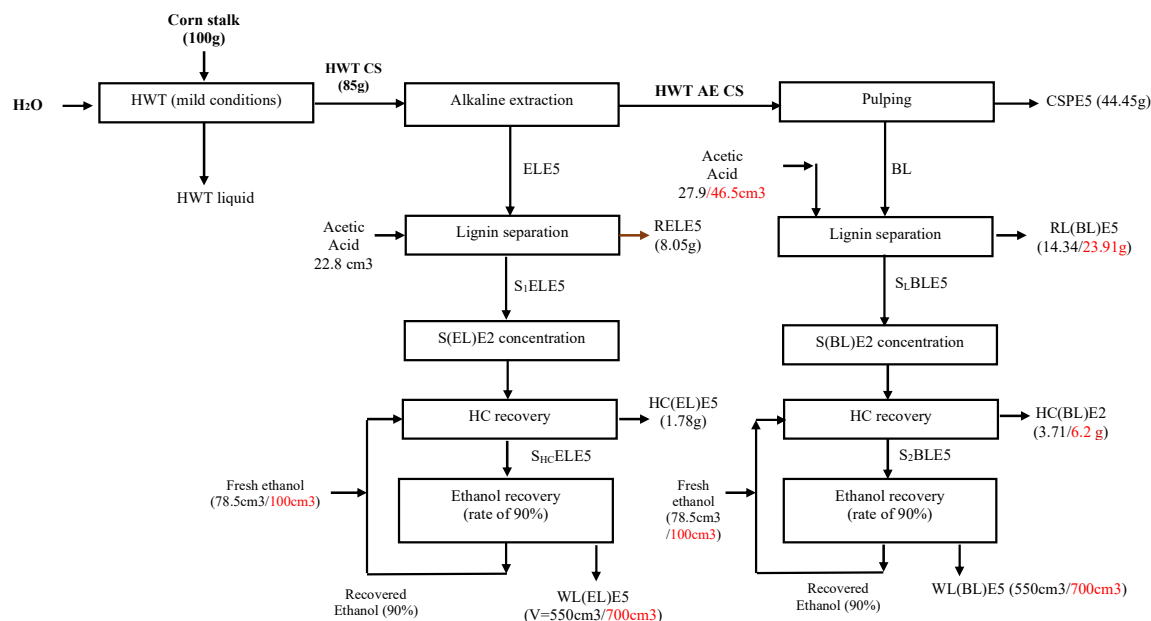


Figura 6. Schema bloc a experimentului E5

Detalii privind diferentele dintre procesele și parametrii de lucru utilizati intre experimente sunt prezentate in tabelul nr. 4 (Puișel et al., 2024)

Tabelul 4. Situații selectate pentru ECV

Nr. exp	Tip experiment	Caracteristici / conditii experimentale	Caracteristici/observatii
E1	Pretratare -extracție alcalină	EA cu soluție 1% NaOH (20% adaos de alcalii active unitati de NaOH) Temperatura de lucru - 100°C Durata 30 minute -raport solid lichid 1:20	-compozitie chimică produse –tabel articol
E2	Pretratare prin extractie alcalina + Dezincrustare	EA- idem E1 Dezincrustare : timp de 30 minute la 135°C -raport solid lichid S/L initial 1:20	-La finalul etapei de pretratare s-au prelevat 1500 cm3 lesie (LE) ulterior s-a continuat experimentul cu dezincrustare
E3	Dezincrustare cu adaos de alcalii	NaOH 10% alcalii active -raport solid lichid 1:10 -temperatura 135°C -durata 30 minute	1150 cm3 recuperat din 2L total -raport solid lichid 1:10

Nr. exp	Tip experiment	Caracteristici / conditii experimentale	Caracteristici/observatii
E4	Dezincrustare cu adaos de alcalii	NaOH 20% alcalii active -raport solid lichid 1:20 -temperatura 135°C -durata 30 minute	volum LN recuperate 3L, total potential = 4 L
E5	Pretratare prin extractie alcalina + Dezincrustare	(parametri idem E1) dezincrustare timp de 30 minute la 135°C -raport solid lichid initial 1:20	Idem E2 doar ca s-a utilizat biomasa care a fost initial tratata cu apa fierbinte (HWT – hot water treatment) timp de 60 minute la 100°C, S/L=1:20

A 3.2 Analiza impactului ecologic cu ajutorul instrumentelor specifice evaluarii ciclului de viata in vederea stabilirii tehnologiei adecvate si sustenabile de procesare a RCA cu potential de integrare in economia circulara

Evaluarea impactului ciclului de viata

ECV este urmatorul pas in realizarea studiilor de evaluare a ciclului de viata a fost realizarea evaluarii impactului ciclului de viata prin compilarea inventarelor ciclului de viata si aplicarea metodei Recipe 2016 pentru calculul valorilor impacturilor de mediu. In figura de mai jos este exemplificat un profil general de mediu obtinut pentru 1 g de celuloza papetara obtinuta in conditiile experimentului nr 1. Acest profil de mediu prezintă procesele si fluxurile materiale si energetice care contribuie in fiecare categorie de impact de mediu. Se poate observa ca in toate categoriile (cu exceptia a doua din ele) majoritatea impactului de mediu (66 – 93%) este generat de utilizarea energiei electrice pentru incalzire si amestecare in timpul reactiei, in timp ce utilizarea reactivilor chimici genereaza impacturi mai putin relevante (2 – 24%). Exceptie de la aceasta regula se intalneste in categoria *Eutrofizare marina* (unde speciile chimice care contribuie cel mai mult sunt compusii cu azot), unde pe langa electricitate mai contribuie si un proces de tratare a apelor uzate rezultate. O alta exceptie se referă al categoria *consum de apă*, unde producerea si utilizarea acidului acetic conduce la cele mai ridicate impacturi. De asemenea, in figura 7 se remarcă o serie de impacturi de mediu cu valori negative. Acestea se refera de fapt la *beneficii de mediu* rezultate prin utilizarea biomasei provenite din deseul reciclat si exprima impactul de mediu evitat prin valorificarea acestei biomase, care altfel ar fi fost produs. Se observa ca cele mai importante impacturi evitate sunt in categoriile *Epuizarea stratului de ozon*, *Eutrofizare marina*, *Compusi organici ne-cancerigeni si ACidifiere terestra*. Trebuie precizat faptul ca pentru celelalte experimente, structura profilelor de mediu este similara, existand doar variatii minore intre diversii contributory la impactul de mediu intr-o anumita categorie si din motive de spatiu acestea nu sunt prezentate in acest raport.

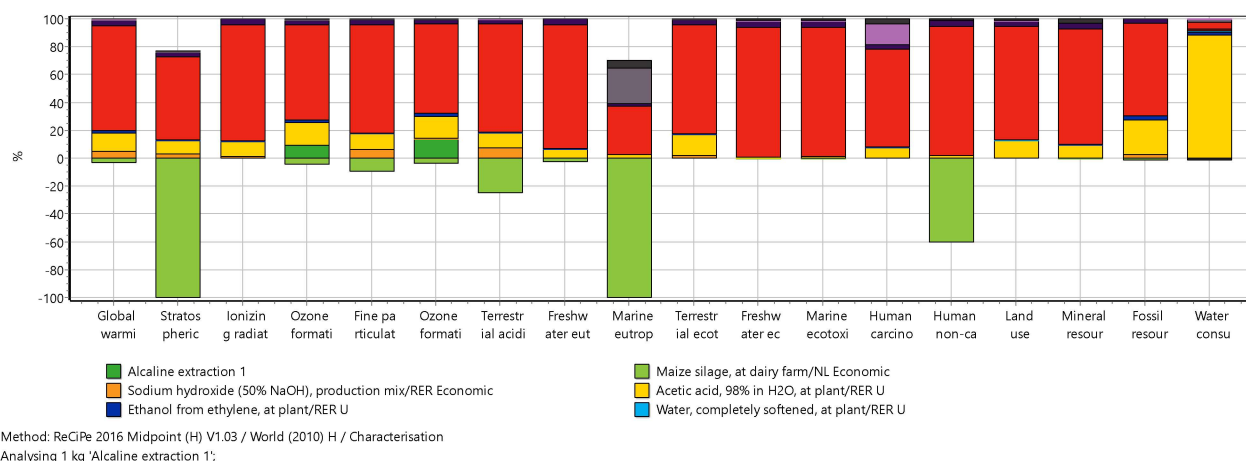


Figura 7. Profilul de mediu pentru 1 g de celuloza papetara (E1)

Deoarece in procesul de valorificare integrala a biomasei din deseuri vegetale rezulta mai multe produse valorificabile, in figura nr.8 este prezentata o comparatie a ponderii fiecarui produs in impactul total pentru o anumita categorie de impact. In acest caz, această alocare a fost realizata luand in considerare masa produselor obtinute (absolut uscata), iar rezultatele indica faptul ca hemicelulozele (sau mai precis polizaharidele) au cea mai mare pondere (67%), urmata de celuloza papetara (25%) si lignina (8%). Desigur, se poate lua in considerare si alt sistem pentru alocarea impacturilor de mediu intre co-produse, cum ar fi criteriul economic, in care impacturile de mediu sunt distribuite intre co-produse pe baza valorii lor economice sau monetare, insa in cazul nostru aceasta solutie nu a fost posibila datorita faptului ca datele disponibile cu privire la hemiceluloze se refera la un produs de puritate inalta, obtinut in urma aplicarii altei tehnologii, pierzandu-se in acest caz criteriul relevantei tehnologice. Oricum, aceste rezultate pun in lumina faptul ca evaluarea ciclului de viata este un instrument puternic si important in ceea ce priveste evaluarea impacturilor de mediu ale produselor, putand pune in evidenta valori ale impacturilor care provin din procese complexe, multicomponent, cum sunt si procesele de biorafinare.

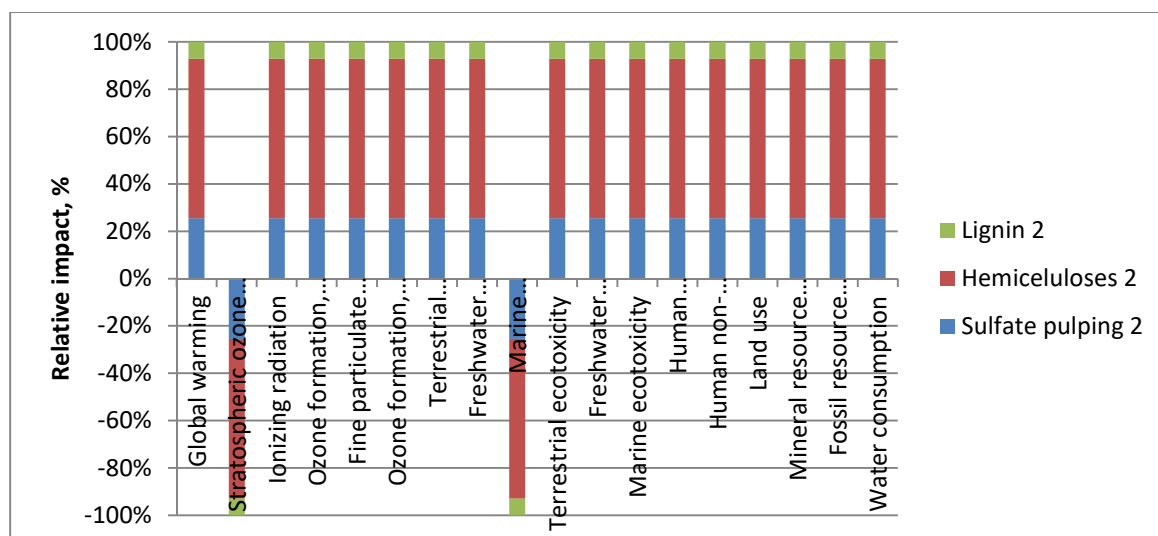


Figura 8. Alocarea impacturilor de mediu intre co-produsele obtinute in urma valorificarii biomasei vegetale.

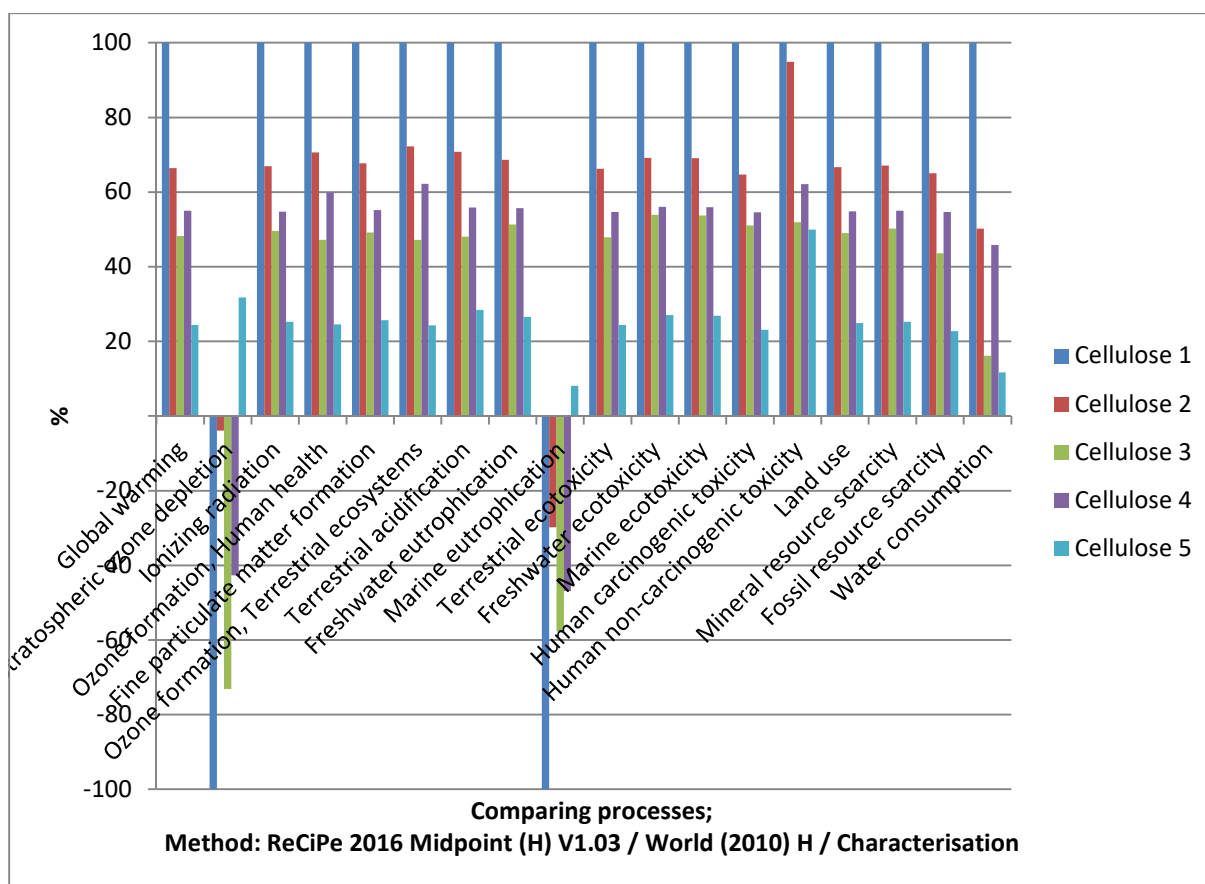


Figura 9. Comparatie a performantei de mediu pentru cele 5 scheme de valorificare a biomasei (pentru 1 kg celuloza papetara obtinuta)

In figura 9 este prezentata o comparatie a impacturilor de mediu obtinute pentru cele 5 scheme de biovalorificare a biomasei studiate. Se poate observa ca cele mai mici impacturi (calculate pentru 1 kg de celuloza papetara obtinuta) se regasesc pentru experimentul nr 5, care a implicat o etapa suplimentara de tratare cu apa calda a biomasei initiale, fapt care a condus la o crestere a productivitatii. Urmatoarea schema cu valori mici ale impactului a fost experimentul nr.3, urmat de experimentul 4, experimentul 2 si in final prima varianta care a condus la cele mai ridicate impacturi asupra mediului. Valorile absolute de impact de mediu sunt prezentate in tabelul nr.5., unde se poate observa ca in cazul schmei nr 5 , de exemplu, se produc 1.84 kg CO₂echivalent pentru 1 kg de celuloza produsa, in timp ce daca se utilizeaza schema 1, cantitatea de gaze de cu efect de sera este mult mai mare, 7,57 kg eq CO₂.

Tabelul 5. Impacturi de mediu comparative pentru cele 5 variante de valorificare a biomasei

Impact category	Unit	Cellulo se 1	Cellulo se 2	Cellulo se 3	Cellulo se 4	Cellulo se 5
Global warming	kg CO2 eq	7.57	5.03	3.65	4.17	1.84
Stratospheric ozone depletion	kg CFC11 eq	-9.82E- 07	-3.80E- 08	-7.18E- 07	-4.19E- 07	3.12E- 07
Ionizing radiation	kBq Co- 60 eq	3.1355	2.0986	1.5552	1.7179	0.7918
Ozone formation, Human health	kg NOx eq	0.0116	0.0082	0.0055	0.0069	0.0028
Fine particulate matter formation	kg PM2.5 eq	0.0097	0.0066	0.0048	0.0054	0.0025
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NOx eq	0.0126	0.0091	0.0059	0.0078	0.0031
Terrestrial acidification	kg SO2 eq	0.0230	0.0163	0.0111	0.0129	0.0065
Freshwater eutrophication	kg P eq	0.0081	0.0056	0.0042	0.0045	0.0021
Marine eutrophication	kg N eq	-0.0004	-0.0001	-0.0002	-0.0002	0.0000
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4- DCB	15.608 2	10.334 2	7.4777	8.5321	3.8106
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4- DCB	0.1487	0.1028	0.0801	0.0833	0.0402
Marine ecotoxicity	kg 1,4- DCB	0.2060	0.1422	0.1107	0.1153	0.0554
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4- DCB	0.5404	0.3495	0.2758	0.2950	0.1246
Human non-carcinogenic toxicity	kg 1,4- DCB	1.2273	1.1642	0.6372	0.7622	0.6125
Land use	m2a crop eq	0.0717	0.0478	0.0351	0.0393	0.0179
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	0.0111	0.0074	0.0056	0.0061	0.0028
Fossil resource scarcity	kg oil eq	2.6112	1.6981	1.1385	1.4274	0.5933
Water consumption	m3	4.4221	2.2215	0.7135	2.0265	0.5180

Concluzii finale

Aceasta etapa a proiectului a constatat proiectarea, planificarea și realizarea unui amplu studiu privind sustenabilitatea de mediu a tehnologiilor studiate. Aceasta a fost realizată cu ajutorul metodologiei evaluării ciclului de viață, care permite identificarea și cuantificarea impacturilor de mediu specifice în multiple categorii și compartimente. Tehnologiile optime propuse din etapa 2 au funcționat ca scenarii potențiale pentru care metodologia ECV a fost aplicată. Datele de bază disponibile din etapele precedente ale proiectului au fost utilizate în studiile ECV pentru compilarea inventarelor ciclurilor de viață care ulterior au fost folosite pentru realizarea diferitelor scenarii, precum și pentru calculul valorilor impacturilor de mediu. Pe baza rezultatelor studiului, au fost puse în evidență aspecte legate de valorile impacturilor de mediu în 18 categorii de impact, considerând ca unitate funcțională cantitatea de celuloză/papetărie produsă și luând în considerare și co-produsele obținute (lignina și hemi-celuloze). Rezultatele ECV au pus în evidență cea mai favorabilă schemă din punct de vedere al performanței de mediu (SCHEMA NR 5) și au scos în evidență faptul că evaluarea ciclului de viață este un instrument foarte util pentru evaluarea impacturilor de mediu ale produselor, putând pune în evidență valori ale impacturilor care provin din procese complexe, multicomponente, cum sunt și procesele de valorificare a resurselor de biomasă provenită din deșeuri vegetale.

Diseminarea prin publicarea de articole științifice:

1. *Optimization of Alkaline Extraction of Xylan-Based Hemicelluloses from Wheat Straws: Effects of Microwave, Ultrasound, and Freeze–Thaw Cycles*, Adrian Cătălin Puițel, Gabriel Dan Suditu, Elena Niculina Drăgoi, Maricel Danu, Gabriela-Liliana Ailiesei, Cătălin Dumitrel Balan, Daniela-Lucia Chicet, Mircea Teodor Nechita, *Polymers* 2023, 15(4), 1038; <https://doi.org/10.3390/polym15041038> ;
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* 2023, 15(23), 4597;
3. *The potential valorization of corn stalks by alkaline sequential fractionation to papermaking fibers, hemicelluloses, and lignin – a comprehensive mass balance approach*, Puițel Adrian Catalin, Balan Catalin Dumitrel, Nechita Mircea Teodor, Bălușescu Georgiana – <https://www.mdpi.com/2073-4360/16/11/1542/xml>

Diseminarea prin participări la conferințe

1. Process for integral valorization of lignocellulosic residues sourced in agricultural crop harvesting Puițel Adrian Cătălin, Bârjoveanu George, Drăgoi Niculina Elena, Nechita Mircea Teodor, Balan Cătălin Dumitrel, Custură Adina Elena, EUROINVENT – 2024
2. Method for Obtaining Sulphur-free Lignin from agri-wastes, Elena Ungureanu, Maria-Emiliana Fortună, Ovidiu Ungureanu, Bogdan–Marian Tofănică, Adrian–Cătălin Puițel, EUROINVENT – 2024

Cereri de brevet depuse

S-a depus o cerere de brevet la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci - Procedeu de valorificare integrală a reziduurilor lignocelulozice provenite din culturile agricole, înregistrată cu numărul A/00195/ 9.04.2024. În cadrul cererii de brevet s-au formulat revendicări cu privire la modalitatea de prelucrare integrată a RCA pentru transformarea acestora în produse cu valoare adăugată.

Bibliografie

Barjoveanu, G., Teodosiu, C., Bucatariu, F., Mihai, M., 2020. Prospective life cycle assessment for sustainable synthesis design of organic/inorganic composites for water treatment. J. Clean. Prod. 272. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122672>

Cucurachi, S., Blanco Rocha, C.F., 2019. Life-cycle assessment of engineered nanomaterials, Nanotechnology in Eco-efficient Construction. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102641-0.00031-1>

ISO, 2006a. ISO 14044 Environmental Management. Life Cycle Assessment. Requirements and Guidelines., International organization for standardization.

ISO, 2006b. ISO 14040 Environmental management - Life Cycle Assessment - Part 1: Principles and Framework. Int. Organ. Stand. 3.

Pesqueira, J.F.J.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2020. Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review. J. Clean. Prod. 261, 121078. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.121078>

PUIȚEL, A. C., BĂLUȘESCU, G., BALAN, C. D. & NECHITA, M. T. 2024. The Potential Valorization of Corn Stalks by Alkaline Sequential Fractionation to Obtain Papermaking Fibers, Hemicelluloses, and Lignin—A Comprehensive Mass Balance Approach. 16, 1542.

Director de proiect

S. I. dr.ing. Adrian-Cătălin Puițel



Data: 21 Iunie 2024