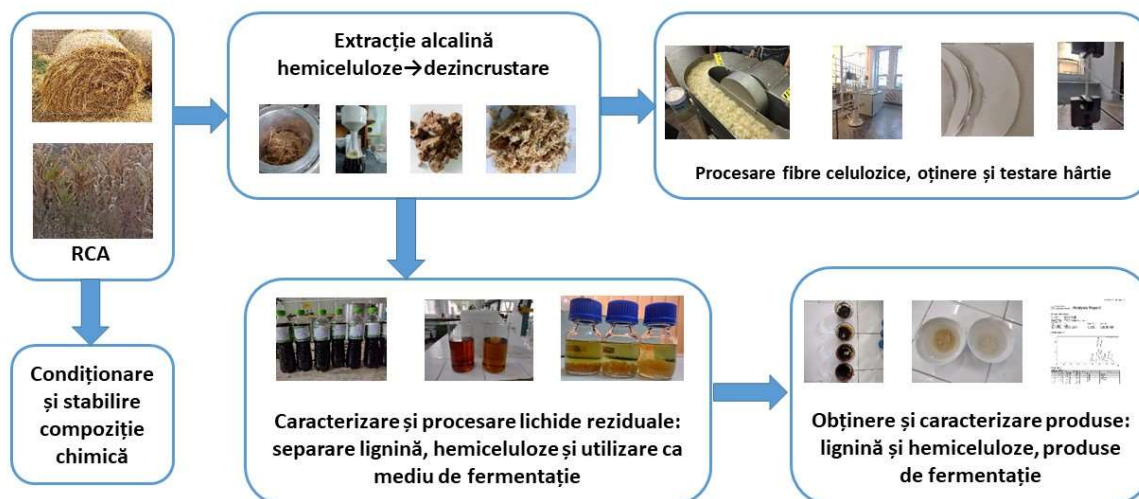


Raport științific final (2022 - 2024)

Competiția:	Proiect experimental demonstrativ - PED2021
Nr. contract:	643/2022
Cod proiect:	PN-III-P2-2.1-PED-2021-3384
Domeniul de cercetare:	Bioeconomie
Titlul :	Tehnologie sustenabilă pentru procesarea reziduurilor lignocelulozice rezultate din culturile agricole în vederea integrării în economia circulară
Acronim:	SUSTELCR
Data începere proiect:	28.06.2022
Data finalizare proiect:	28.06.2024
Durata (luni):	24
Buget total:	598.795 RON
Sursa 1 Bugetul de stat	598.795 RON
Sursa 2 Alte surse atrase (cofinanțare):	-
Pagina web proiect:	https://sustelcr.icpm.tuiasi.ro/
Instituția coordonatoare:	UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Director de proiect:	Șef lucr.dr.ing. Adrian Cătălin PUIȚEL
Partener 1 proiect (P1):	-
Partener n proiect (Pn):	-

Prezentare succintă a rezultatelor obținute



Materiile prime utilizate în cadrul prezentului proiect sunt reziduuri lignocelulozice rezultate din culturile agricole (RCA:paie de grâu, tulpini de porumb). Aceste materiale au fost caracterizate în vederea stabilirii conținutului de componenți chimici principali: celuloză, polizaharide necelulozice (hemiceluloze) și lignină.

Acești componenți sunt polimeri naturali iar RCA se prezintă ca o resursă regenerabilă, a căror utilizare poate deveni sustenabilă dacă se identifică căile optime de separare. În acest mod, prelucrarea RCA se identifică atât ca ca metodă de utilizare avansată a bioresurselor cât și de reducere a dependenței de combustibili fosili aspecte critice în contextul respectării principiilor economiei circulare.

Produsele cele mai importante care pot fi obținute prin prelucrarea RCA sunt: fibre celulozice papetare utile ca materie primă la fabricarea hârtiei și ambalajelor biodegradabile; hemiceluloze – polizaharide ce pot fi utilizate ca materii prime pentru obținere de biofilme și precursori chimici; lignină ce prezintă proprietăți antioxidante, dar care poate fi valorificată ca și biocombustibil.

Raport științific final

1. Obiectivele proiectului

ETAPA I -2022 – Obiective, activități și rezultate principale – sinteză

O1 Dezvoltarea unei metode îmbunătățite de separare a hemicelulozelor din reziduurile provenite din culturile agricole (RCA: paie de grâu și tulpini de porumb) – **GRAD DE REALIZARE 100%.**

Activitățile etapei I -2022:

A1.1 Colectarea și conditionarea unor cantități reprezentative de materii prime: paie de grâu și tulpini de porumb

A1.2 Stabilirea compoziției chimice a materialelor de tip RCA: paie de grâu, tulpini de porumb

A1.3 Testarea preliminară a metodelor individuale de extracție pentru validarea efectelor tratamentelor cu microunde, ultrasunete și a ciclurilor de îngheț-dezghet - "screening" al metodelor individuale de extracție pentru validarea efectelor tratamentelor cu microunde, ultrasunete și a ciclurilor de îngheț-dezghet

A 1.4 Separarea ligninei și a alcaliilor din leșiile de extracție prin electrodializă

A1.5 Optimizarea sistemelor combinate (pretratament-extracție-separare) de extracție a hemicelulozelor

A1.6 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

În această etapă s-au realizat activități cu privire la colectarea și condiționarea unor cantități suficiente la stabilirea compoziției chimice ale RCA generându-se un **set de date cu privire la caracteristicile fizico-chimice ale** acestora cu importanță pentru activitățile ulterioare (referință, bază de calcul). Valorile cu privire la procentajul componentelor chimici majoritari (celuloză, hemiceluloze și lignină) sunt comparabile cu cele prezentate în literatura de specialitate [1-4] însă particularitățile soiurilor de grâu sau porumb cultivate în România – tabel. Așa cum s-a mai arătat [5], prelucrare prin extracție alcalină a ambelor categorii de materiale generează preparate de hemiceluloze (HC) cu o caracteristică comună – prezența catenei macromoleculare de xilan aspect evidențiat prin rezultatele obținute atât prin investigațiile RMN, FTIR și mai ales HPLC.

Particular fiecarei surse de RCA și respectiv fiecărui tratament extractiv sau combinații de tratamente s-a mai constatat că ponderea xilozei în hidrolizatele preparatelor de hemiceluloze diferă funcție de mai mulți factori. Dintre aceștia, mai importanți sunt tipul de RCA (specia) - **protocolul experimental pentru extracția hemicelulozelor din RCA** a permis menținerea unor condiții constante și comune de lucru - și natura combinațiilor de tratamente prin care se realizează extracția. Spre exemplu, în urma experimentelor efectuate, s-a stabilit că tratamentele preliminare ale RCA prin cicluri de îngheț-dezghet, cu ultrasunete sau extracția în câmp de microunde și respectiv combinații ale acestora au rezultate benefice în sensul creșterii eficienței și rapidității extracției hemicelulozelor[6].

Ulterior stabilirii protocolului experimental s-au evidențiat și elementele esențiale (componente și operații) ale unei instalații de laborator pentru extracția HC.

În cadrul etapei I, s-a urmărit și demonstrarea posibilității recuperării NaOH aspect constatat prin creșterea concentrației hidroxidului de sodiu în leșia generată extracția alcalina a hemicelulozelor de tip xilan din RCA. Un exemplu de celulă de electrodializă se prezintă în figura 1. Concomitent cu precipitarea ligninei în compartimentul anodic are loc și reducerea conductivității sub 5 mS/cm și a pH-ului în sub valori de 5,5, aspect care poate limita procesul de electrodializă.

Soluția reziduală concentrată în alcalii prin electrodializă poate fi folosită pentru completarea necesarului de alcalii pentru extracție, cu impact deosebit de favorabil asupra consumului efectiv de alcalii. Pe lângă depunerile de lignină pe membranele schimbătoare de ioni ce limitează capacitate de schimb, un dezavantaj al aplicării electrodializei ca metoda de recuperare a NaOH și a ligninei este faptul că datorită reacțiilor chimice care au loc în compartimentul anodic atât lignina cât și hemicelulozele suferă degradări care conduc la reducerea randamentelor de recuperare. În plus prin degradarea electrochimică a ligninei are loc creștere fracției de lignină solubilă în mediu acid [7-10].

Tabelul 1. Compoziția chimică a paielor de grâu și a tulpinilor de porumb

Soiul / Densitatea aparenta/organe vegetative	Celuloza (%)	Hemiceluloze-HC (%)	LIA (%)	LSA (%)	SEA (%)	SEAC (%)	MAC (%)
Otilia** 120 kg/m³	50.45	24.97	18.67	1.95	2.17	15.47	5.57
Sorial** 110 kg/m³	45.42	26.01	15.8	2.45	4.09	18.08	6.44
IZVOR** d.a.=130 kg/m³	49.9	27.27	20.6	1.83	2.49	13.6	4.88
Tulpini***	38.33	19.25	20.06	1.46	3.37	13.45	4.46
Frunze***	38.83	21.3	21.58	1.1	2.21	14.5	2.48
Panuse***	41.52	19.4	15.14	1.22	0.91	16.2	1.18

* - Metode de analiză a componentilor chimici - Celuloza , hemiceluloze, LIA - Lignină insolubilă în mediu acid, Lignin a solubilă în mediu acid NREL/TP-510-4261; SEA - Substanțe extractibile cu acetona TAPPI T280 pm-99; SEAC - Substanțe extractibile cu apa caldă TAPPI T 257 cm 85, % MAC- Materii anorganice -cenusa NREL/TP-510-42622;

** - Umiditatea la recoltare în cazul paielor de grâu s-a situat în domeniul 10-12%

*** Tulpini de porumb și elemente vegetative, umiditate la recoltare -14% Densitate aparentă - 160kg/m³; Tulpinile – reprezintă aprox. 40% din masa cocenilor de porumb, frunze reprezintă până la 30% masa cocenilor de porumb Pănușele reprezintă aproximativ din 25% cocenilor de porumb

În cazul utilizării exclusive pentru extracția de hemiceluloze s-a evidențiat faptul că paie de grâu conduc la rezultate mai bune (randament de extracție, puritate). Elementele de noutate ale studiilor efectuate în această etapă sunt reprezentate de utilizarea combinată a tratamentelor extractive dar și de evidențierea unui model optimizat validat experimental. Hemicelulozele extrase pot reprezenta o materie primă importantă pentru fabricarea de ambalaje biodegradabile [11], obținere de precursori chimici [12]sau procese fermentative [13].



Figura 1. Celula de electrodializa cu membrana cation selectiva (Nafion 2050) – test pentru evidențierea prezenței NaOH în compartimentul catodic -se observă colorația specifică a fenolftaleinei

În activitatea de management al rezultatelor s-a realizat gestiunea continuă a datelor experimentale și asigurarea calității acestora – practic s-au acceptat la mediere doar valori experimentale pentru care coeficientul de variație s-a încadrat în limitele prescrise de standarde sau sub valoare maximă de 5%. Diseminarea rezultatelor s-a realizat prin:

1. Participare la o conferință - 6th International Conference on Chemical Engineering Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development October 5 – 7, 2022 <http://www.cercetare.icpm.tuiasi.ro/conferinte/ICCE2022/> titlul lucrării prezentate *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

2. Trimiterea spre publicare a unui articol cu includerea de date experimentale obținute în etapa I/2022, publicat ulterior în anul 2023: *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>

Polymers Journal Rank: JCR - Q1 (IF 5,0) Polymer Science) / CiteScore (6,6) - Q1 (Polymers and Plastics)

ETAPA II -2023 – Obiective, activități și rezultate principale – sinteză

O2 Integrarea procesului de extracție al hemicelulozelor cu cel de obținere a fibrelor celulozice papetare și stabilirea potențialului de valorificare a fluxurilor lichide reziduale generate prin procesare - **GRAD DE REALIZARE 100%**.

Activitățile etapei II -2023:

A2.1 Recuperarea hemicelulozelor din leșiiilor negre de la fabricarea fibrelor celulozice papetare și stabilirea dependenței între condițiile de proces, materiile prime utilizate și caracteristicile hemicelulozelor separate

A2.2 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

A2.3 Caracterizarea biomaterialelor obținute: hemiceluloze, fibre celulozice, lignină

A2.4. Stabilirea compoziției chimice a fluxurilor lichide reziduale generate din separarea hemicelulozelor și procedeu integrat separare hemiceluloze-obținere fibre celulozice papetare

A2.5. Stabilirea experimentală a unei metode adecvate de detoxifiere a fluxurilor lichide reziduale pentru utilizare ulterioară ca mediu de cultură

A2.6. Testarea experimentală a potențialului de utilizare a fluxurilor DeToxedRLF ca materie primă pentru procese fermentative

A2.7. 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

Activitatea de recuperare a hemicelulozelor (HC) din leșiiile 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 și separarea ulterioară a HC din LN recuperate din procesul de fabricarea a fibrelor celulozice. Din punct de vedere experimental s-au abordat mai multe configurații de procese de fabricare a celulozei (fierbere natron N simplă sau cu etape preliminare de extracție alcalină sau de autohidroliză), iar pentru a putea compara HC obținute din LN s-au realizat și experimente de extracție convențională 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 obținute sunt prezentate în tabelul 2, unde se pot observa aspecte cu privire la caracteristicile HC obținute.

Studiul efectului parametrilor etapei de pre-extracție 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 – tabelul 3.

Pentru preparatele de hemiceluloze obținute din RCA s-au urmărit aspecte legate de compoziția și structura chimică a unor probe obținute în cadrul unor experimente reprezentative. Conținutul de xilan este maxim în cazul extracțiilor cu soluții de NaOH de concentrație 5%. Se poate observa că în ambele cazuri conținutul de glucan nu depășește valoarea de 3,5%, conținutul de xilan se situează 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 conținut mai ridicat de xilan în timp ce pentru HC din PG s-au obținut 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 că ambele tipuri de probe prezintă un conținut de peste 70% polizaharide și că în acesta este în general mai redus decât al preparatului comercial *xylan* din lemn de fag, necesitând în continuare o purificare pentru îndepărtarea conținutului de minerale.

Tabelul 2. Compoziția chimică a hemicelulozelor –HC extrase din RCA prin diferite variante

Nr.	Tipul probei	Glucan (%)	Xilan (%)	Arabinan (%)	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 lichid de autohidroliză	11.27	7.7	1.28	n.d.
5	AH (100°C 60 min) NTP (0.6% NaOH) – leșie neagra finala	3.35	57.20	12.24	230
6	NTP 0.6% PE (100, 60 min NaOH) leșie de extracție	4.8	49.06	17.93	320
7	NTP 0.6% PE (100, 60 min NaOH) Leșie 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) - leșie neagra finala	3.52	42.79	13.91	236
14	NPG 0.6% PE (100, 60 min NaOH) - leșie de extracție	3.50	46.24	6.31	260
15	NPG 0.6% PE (100, 60 min NaOH) – leșie 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

Tabelul 3. Variabilele independente selectate pentru modelarea dependenței proprietăților papetare ale fibrelor celulozice papetare din RCA

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

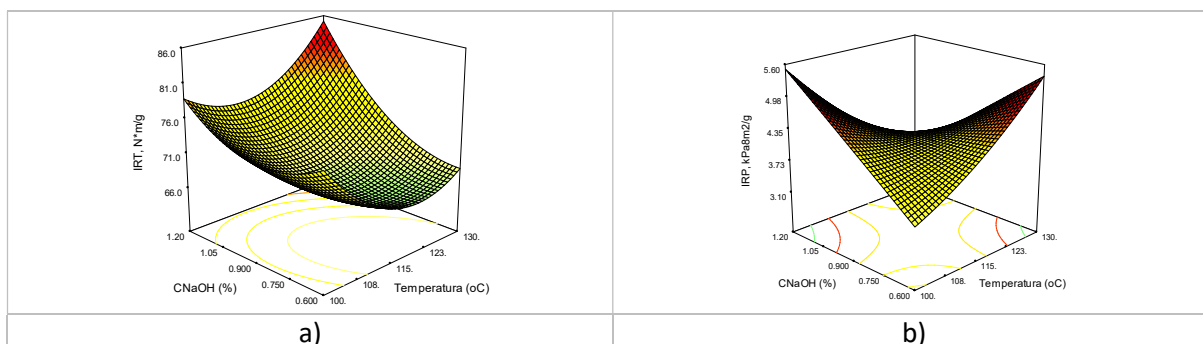


Figura 2. Exemple de suprafețe de răspuns pentru proprietățile de rezistență mecanică a) indicele de rezistență la plesnire și b) indicele de rezistență la tracțiune

Pentru fibrele celulozice obținute din RCA caracteristicile cele mai relevante sunt proprietățile de rezistență mecanică. Comparativ cu fibrele din paie de grâu, fibrele celulozice din tulpini de porumb prezintă o rezistență mai ridicată. Gradele de polimerizare ale celulozei sunt în special afectate de introducerea tratamentelor extractive. Extractia cu apă - autohidroliza induce cele mai puternice modificări în sensul că afectează negativ atât gradul de polimerizare al HC cât și al celulozei.

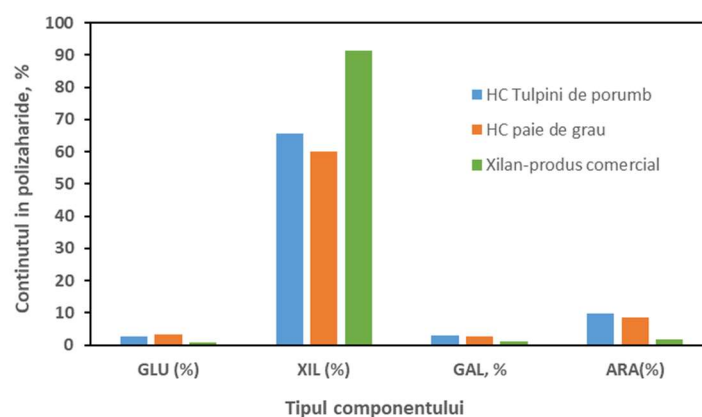


Figura 3. Compoziția chimică a unor HC extrase din tulpini de porumb și paie de grâu – comparație cu un preparat comercial similar

Extracția HC se poate realiza și din celuloze obținute prin dezincrustarea natron însă s-a demonstrat că acestea contribuie semnificativ la proprietățile de rezistență mecanică, astfel că extracția afectează negativ proprietățile papetare [14].

Tabelul 4. Rezultate cu privire la procesul de dezincrustare (randament, indice kappa-continut de lignină și vâscozitate a celulozei) și proprietățile de rezistență a celulozelor obținute din paie de grâu

Nr.crt	Adaos de NaOH (%)	Randament (%)	Indice kappa	Viscositate, (dm ³ /kg)	IRT (N.m/kg)	IRP (kPa.m ² /g)
1	NaOH (20%)	40	16.3	1020	55.1	2.3
2	NaOH (12 %)	48.5	69	1141	41.6	2.67
3	EA NaOH (12%)	42.1	57	982	38.9	2.74
4	HWT NaOH (12%)	33.2	74	795	37.1	2.54

1) Fibre celulozice obtinute cu un adaos de alcalii de 20% NaOH; 2) fibre celulozice obtinute cu un adaos de alcalii de 12% NaOH; fibre celulozice obtinute cu o etapa preliminara de extractie alcalina a hemicelulozelor XHC; 4) fibre celulozice obtinute cu etapa de autohidroliza succedata de fierbere cu un adaos de alcalii de 12% NaOH. IRT - Indice de rezistență la tracțiune; IRP-Indice de rezistență la plesnire.

Tabelul 5. Caracteristici ale a fibrelor celulozice papetare obtinute din tulpini de porumb TP

Tipul metodei de obținere	Randament (%)	LIA (%)	Viscositate (dm ³ /kg)	IRT (N·m/g)	IRP (kPa·m ² /g)
Extractie alcalina cu 5%NaOH	33,6	6,8	750	72,4	2,56
Extractie alcalina, 3%NaOH	35,5	8,8	880	62,9	3,62
Fierbere natron, TP adaos 12%	48,3	9,95	1047	83,2	4,71
Fierbere natron (adaos 12% NaOH) precedată de extractie alcalina	47,1	10,7	925	75,5	4,35
Fierbere natron (12%NaOH) precedata de autohidroliza	46,6	11,9	830	70,4	3,11

Tabelul 6. Compozitia chimică elementară a unor probe de lignină brută și valoarea puterii calorice superioare calculate pe baza acestor date

Tipul probei	% C	%H	%O	Putere calorica superioară (MJ/Kg)
Leșie extractie caustica la cald A 5% din cel mix H=10	68.13	9.76	22.10	31.50
leșie B (LE O1)	60.91	6.21	32.88	23.17
Leșie C (LNO1)	67.33	6.79	25.87	27.11
Leșie D (LEO2)	67.25	7.40	25.33	27.9
Leșie D (LNO2)	59.38	7.33	33.29	23.92

Caracterizarea fluxurilor lichide generate în diferite faze ale procesului tehnologic de valorificare integrată a RCA presupune stabilirea continutului de zaharuri și lignină sau derivați solubili în mediu acid dar și elemente cum ar fi caracterizarea globala sub aspectul conținutului de substanță organică. Tabelul 7 evidențiază aspectele cele mai importante cu privire la conținutul de zaharuri ale fluxurilor lichide generate la procesarea RCA. Acești componenți se pot regăsi în potențialii efluenți contribuind la valoare indicatorului CCO Cr[15].

Tabelul 7. Conținutul de polizaharide al lichidelor generate în experimente cu parametrii de lucru optimizați: leșii de extracție (LE) și leșii negre (LN) generate la separarea hemicelulozelor și obținerea fibrelor celulozice

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

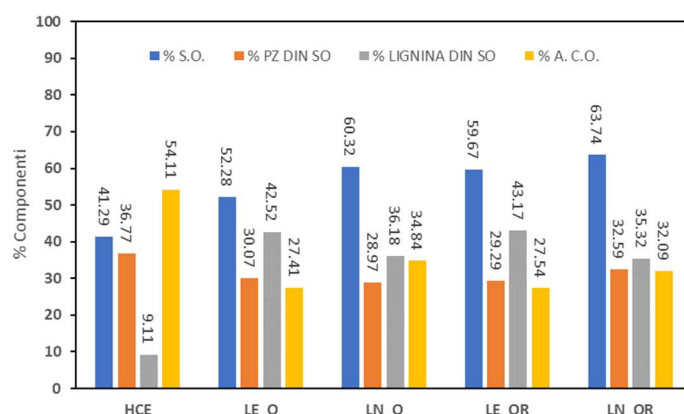


Figura 4. Distribuția componentilor în lichidele provenite (HCE) din diferite etape ale procesării RCA

Având în vedere rezultatele obținute cu privire la compoziția chimică a leșilor s-a propus ca metoda de detoxifiere a fluxurilor lichide sorbția pe rășini schimbătoare de ioni. S-a realizat comparația cu un sorbent clasic – carbunele activ. Ulterior, în cadrul activității A6 s-a constatat și eficiența acestor tratamente – pentru fluxurile detoxificate s-au obținut rezultate mai bune în ceea ce privește cantitățile de biomasă. 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 rasina (Solid): faza lichidă (proba) – raport S/L, durata proces de adsorbție (30-90 minute). Răspunsul modelat- variabila dependentă a fost valoarea absorbantei la 320nm, cautându-se minimizarea acesteia.

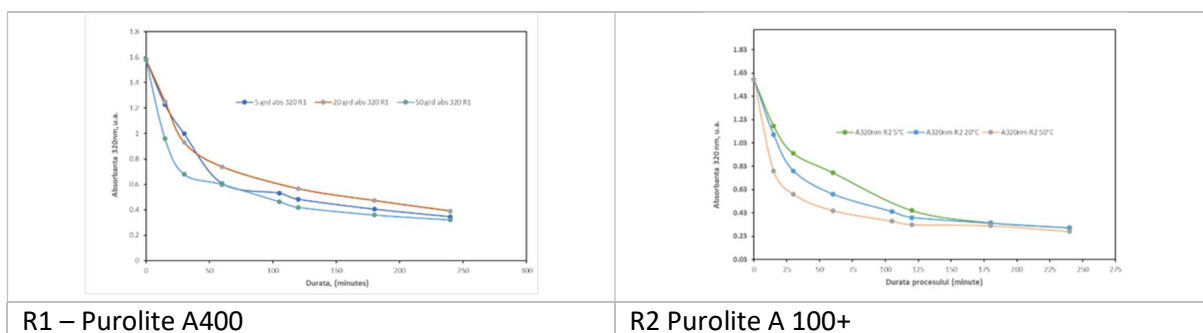


Figura 5. Curbe de variație a A_{320} nm obținute pentru cele doua rășini R1 si R2

La analiza HPLC a lichidelor reziduale obținute după faza de separare a XHC prin precipitare în mediu acid și după recuperare etanol s-a constatat că aceste nu conțin cantități detectabile de zaharuri. În aceste condiții direcția cele mai potrivite de utilizare/ purificare este cea energetică coroborată cu recuperarea alcaliilor. O alternativă este și prelucrare prin electrodializă care permite recuperarea NaOH în compartimentul catodic.

În cadrul etapei 2023 s-a testat posibilitatea utilizării lichidelor obținute în procesul de biosinteza a acidului itaconic, utilizand ca microorganism producator fungul *Aspergillus terreus*. s-au realizat teste pe lichide provenite din recuperare HC dupa faza de evaporare etanol, însă dupa inoculare microorganismele nu s-au dezvoltat din cauza unor cantitati reduse de zaharuri usor metabolizabile (glucoza, zaharoză) si a unor cantitati de inhibitori: ionii de sodiu, lignină, compusi fenolici, acid acetic (utilizat pentru reducerea pH-ului de la 12 la 4.5).

Într-o a doua categorie de teste (doua faza experimentală), s-a testat lichidul provenit din autohidroliza RCA deoarece acesta a prezentat un conținut mai ridicat de zaharuri față de cele obținute în urma îndepărtării ligninei și a hemicelulozelor. Pe acest mediu s-a înregistrat creșterea microbiană. 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 evidenția creștere microbiană nici după 9 zile de testare.

S-a realizat și testarea utilizării XHC ca sursă de C – practic XHC separate după precipitarea cu etanol au fost utilizate pentru reconstituirea unei suspensii apoase cu un conținut de substanță uscată de 10 g/L.



Figura 6. Fermentatie cu lichide de autohidroliza diluate Pentru experimentele control – în locul lichidului purificat (20 ml) s-a utilizat o soluție de substanțe pure cu aceeași concentrație în zaharuri – glucoza, xiloza, galactoză și arabinoză.

Tabelul 8. Gradul de conversie a zaharurilor în cazul fermentatiei unor probe cu proveniență

Nr. Crt.	Tipul probei	Tip tratament	Conversii zaharuri, % relativ fata de valorile initiale ale concentratiilor initiale in mediul de cultura			
			% Glucoza	% Xiloza	% Galactoză	% Arabinoză
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 hidrolizat mix	Neutralizare cu BaCO ₃	96.23	83.19	37.99	81.14
3	XHC hidrolizat mix	Neutralizare cu NaOH	95.84	62.68	20.96	47.81
4	XHC hidrolizat mix	Neutralizare cu NaOH succedat de tratament cu R1	98.12	84.00	52.58	58.25
5	XHC hidrolizat mix	Neutralizare cu NaOH succedat de tratament cu R2	98.38	87.20	55.74	62.99

Pe baza experimentelor efectuate în activitățile A2.5. și A2.6 s-a stabilit faptul că pentru a putea utiliza fluxurile rezultate la procesarea RCA ca materie primă pentru procesele fermentative este necesar ca în primă fază să se realizeze o separare a ligninei dizolvate – metoda precipitării în mediu acid oferă și posibilitatea corecției pH-ului, aspect benefic deoarece microorganismele preferă valori mai reduse ale pH-ului. Detoxifierea ulterioară se poate realiza prin mai multe variante. O primă opțiune este utilizarea unor rășini schimbatoare de ioni sau a cărbunelui activ sau o combinație a acestora – se reduce astfel și conținutul de lignină dizolvată (care este un inhibitor al proceselor fermentative). Separarea și/sau hidroliza completă a hemicelulozelor coroborate cu utilizarea

cărbunelui activ/neutralizare/ rășini schimbătoare de ion aduce de asemenea beneficii în sensul creșterii potențialului fermentativ.

Managementul rezultatelor s-a realizat prin gestiunea continuă a datelor experimentale și asigurarea calitatii acestora – practic s-au acceptat la mediere doar valori experimentale pentru care coeficientul de variație s-a încadrat în limitele prescrise de standarde sau sub valoare maximă de 5%.

B. Participări 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 - 27 Octombrie 2023.
5. Assessing 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

Articol publicat – date experimentale obținute în etapa I/2022: *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; <https://doi.org/10.3390/polym15234597>

Polymers Journal Rank: JCR - Q1 (IF 5,0) Polymer Science) / CiteScore (6,6) - Q1 (Polymers and Plastics)

Nu au existat diferențe între activitățile preconizate și cele realizate.

ETAPA III -2024 – Obiective, activități și rezultate principale – sinteză

O3 Evaluarea performanțelor de mediu ale tehnologiilor de procesare a reziduurilor provenite din culturile agricole prin mijloace specifice evaluării ciclului de viață

GRAD DE REALIZARE 100%.

Activitățile etapei III -2024:

A 3.1 Analiza, selecția și analiza de inventar a scenariilor de procesare a reziduurilor provenite din culturile agricole (RCA)

A3.2 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

Evaluarea ciclului de viață (ECV) reprezintă un instrument care are drept scop evaluarea performanțelor de mediu a activităților umane. Practic prin performanță de mediu se înțeleg elemente de impact asupra mediului (poluare, degradare a mediului, epuizare a resurselor) asociate activităților și/sau produselor generate. În altă ordine de idei, așa cum arată și standardul SR EN ISO 1040:2007, *ECV implică o interpretare și evaluare a elementelor de intrare și a celor de ieșire a impacturilor potențiale asupra mediului pe parcursul ciclului său de viață*. ECV se referă atât la evaluare a impactului ecologic ca proces dar și la rezultatele acestei evaluări –profil de impact ecologic.

Noțiunea de ciclu de viață presupune toate etapele din viața unui produs/ proces/serviciu include toate etapele existenței acestuia. Deseori în analiza de tip ECV se folosesc sintagme care includ însă numai anumite etape din viața produsului. De exemplu un studiu de tip ECV poate fi abordat "de la leagăn la mormânt"

Analiza datelor inițiale obținute în etapele anterioare în vederea selecției pentru realizarea analizei de inventar a relevat aspecte importante legate de categoriile de scenarii potențiale de procesare a RCA: i) procesarea în direcția unică de obținere a unui produs unic: obținere de fibre celulozice papetare -FCP; ii) Procesarea integrală care urmărește valorificarea completă a RCA și include prelucrarea fluxurilor lichide generate (figura 7). Astfel se obțin: un produs principal (FCP) și două produse secundare hemiceluloze și lignină. Cea de a doua categorie este mai avantajoasă deoarece oferă mai multe categorii de produse aspect care poate crește fiabilitatea economică a tehnologiei și satisface mai bine principiile economiei circulare. Conform definiției Parlamentului European "*Economia circulară este un model de producție și consum, care implică folosirea în comun, închirierea, reutilizarea, repararea, renovarea și reciclarea materialelor și produselor existente cât mai mult timp posibil. Astfel, se prelungește ciclul de viață al produselor.*" În practică acest aspect poate fi translat în următoarele:

- Reducerea cât mai avansată a cantităților de deșeuri generate;
- Utilizarea diversificată a bioresurselor și Reducerea dependenței de materii prime;
- Valorificarea integrală și avansată (mai multe categorii de produse) a materiilor prime;
- Identificarea soluțiilor pentru reducerea impactului ecologic – evaluările ciclului de viață prezintă importanță în acest sens;

Analiza și selecția pentru evaluare ECV scenariilor de procesare a RCA s-a realizat pe baza datelor obținute în etapele anterioare. Bilanțul de masă și datele cu privire la datele cu privire la compoziția chimică a fluxurilor lichide reprezintă o categorie de date primare pentru evaluarea ECV.

Practic aceste informații completează modelele ciclului de viață și permit generarea unor inventare ale ciclului de viață cât mai complete. Complementar, datele cu privire la consumurile de energie completează

Încă din această fază, de realizare a inventarele scenariilor de procesare a reziduurilor (livrabil L4.1) provenite din culturile agricole (RCA) s-au evidențiat elementele critice ale tehnologiilor propuse. Un exemplu în aceste sens este dat de valorile consumurilor specifice de agenți chimici - aspect fundamental în evaluările cu privire la ciclul de viață (ECV).

Ca rezultat al evaluării s-a redactat raportul de evaluare a impactului ecologic (L 4.2) care conține concluziile cele mai relevante cu privire la tehnologia de procesare care va permite integrarea optimă în economia circulară. Aceste concluzii indică faptul că deși, mai avantajoasă din punct de vedere tehnico-economic prin numărul mai ridicat de produse, unele cu valoare adăugată mai ridicată, cum este cazul preparatelor de hemiceluloze, valorificarea integrală poate prezenta puncte slabe precum:

- Consumul mai ridicat de energie – impact prin emisiile indirecte de CO₂ și potențial contribuție la potențialul de încălzire globală;
- Consumuri mai ridicate de reactivi (NaOH, acizi minerali sau organici, etanol) – cu potențial de creștere asupra a mai multor categorii de impact.

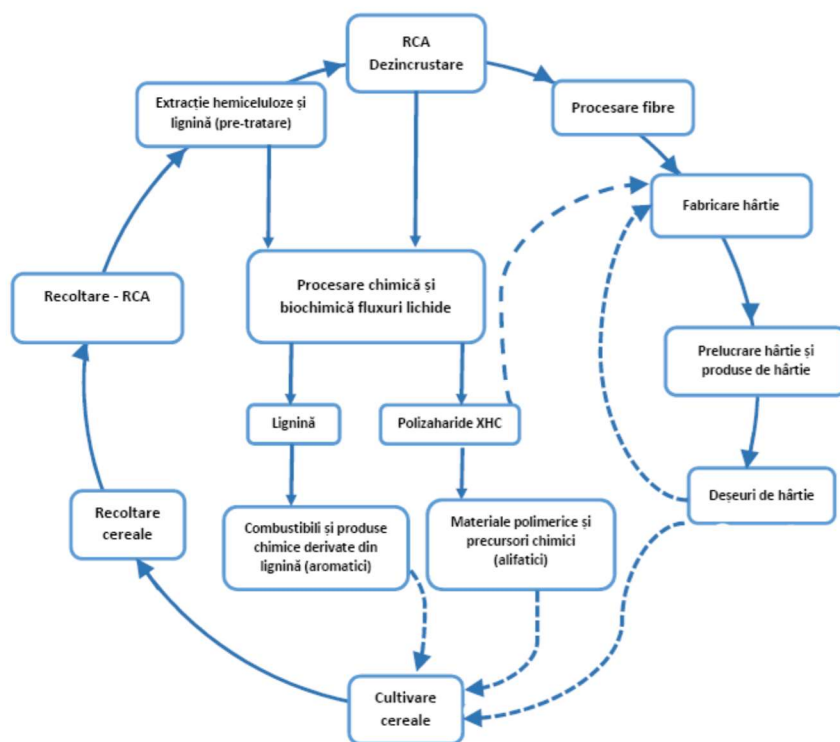


Figura 7 Reprezentarea schematizată a elementelor de bază pentru o secvență de procesare a RCA în vederea integrării în economia circulară

Culturile cerealiere generează cantități importante de deșeuri agricole. Dintre acestea cele mai importante cantități se produc ca urmare a recoltării grâului și porumbului. Aceste reziduuri prezintă un potențial de valorificare superioară important și pot fi integrate în economia circulară prin procesare avansată în vederea valorificării complete, integrale. În figură se redau principalele etape de

prelucrare. Practic, tehnologia previzionată și descrisă în figura 7, implică etapa de colectare și eventuală condiționare a RCA (reziduuri provenite din culturile agricole) funcție de situație: tocare, uscare sortare. Ulterior, RCA sunt supuse unui tratament preliminar de pre-extracție a hemicelulozelor și ligninei. Fluxul lichid rezultat din acest tratament (leșii de extracție - LE) poate fi prelucrat integral sau parțial pentru separarea ligninei și a hemicelulozelor. Faza solidă constituită din RCA pretratate este utilizată ulterior în scopul separării fibrelor celulozice papetare (FCP) care urmează calea prelucrării în vederea obținerii hârtiei – material indispensabil pentru fabricarea unei game largi de ambalaje ecologice reciclabile [15, 16]. Și din etapa de obținerii FCP se obțin fluxuri lichide reziduale (leșii negre - LN) care pot fi utilizate individual sau în comun cu LE pentru separarea ligninei și a polizaharidelor necelulozice (hemiceluloze cu catena principală constituită din xilan -XHC). Lignina se prezintă ca produs polimeric versatil cu o gama largă de aplicații incluzând producerea de precursori aromatici și biocombustibili sau chiar îngrășăminte, amelioratori agricoli și bio-pesticide [17-20]. XHC separate prezintă și ele un potențial imens de valorificare: prelucrare hidrolitică, chimică și biochimică în direcția obținerii de precursori chimici sau chimicale de nișă dar și pentru utilizarea în formă polimerică pentru obtinerea de materiale polimerice biodegradabile[21-23]. Și în cazul produselor de hârtie și carton impropriei reciclării din varii motive există potențialul utilizării acestora în agricultură – ameliorarea solurilor și creșterea conținutului de materie organică[24-26].

Concluziile studiului de evaluare a ciclului de viață

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 papetară produsă și luând în considerare și co-produsele obținute (lignina și hemiceluloze). Rezultatele ECV au pus în evidență cea mai favorabilă schemă din punct de vedere al performanței de mediu este procesarea RCA în regim integrat cu faza de extracție cu apă caldă , extracție alcalină și dezincrustare natron 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 biomasa provenită din deseuri vegetale.

2. Prezentarea și argumentarea nivelului de maturitate tehnologică (TRL) la finalul proiectului.

Potrivit definițiilor nivelurilor de maturitate tehnologică, anterior realizării proiectului, nivelul de maturitate tehnologică fost TRL2 (stadiu în care „*Conceptul tehnologic și/sau cererea este formulată. Sunt identificate aplicații inițiale practice. Se confirmă potențialul materialului sau al procesului pentru satisfacerea unei necesități tehnologice*” - https://uefiscdi.gov.ro/resource-868770-definitii_trl.pdf). Această încadrare este susținută de elemente precum activitățile și publicațiile anterioare ale directorului de proiect în colaborare și cu o parte dintre membrii echipei actualului proiect (elemente integrate și în cererea de finanțare). Acestea au vizat aspecte precum: demonstrarea potențialului de utilizare a diferitelor categorii de RCA ca materii prime pentru obținerea unor celuloze papetare [27-29]; posibilitatea îndepărtării hemicelulozelor din diferite RCA prin tratamente de autohidroliză și combinarea acestor pre-tratamente cu dezincrustrarea - separarea fibrelor celulozice papetare[27]; realizarea unor experimente preliminare cu privire la efectul tratamentelor cu ultrasunete, micorunde sau prin cicluri îngheț-dezghet (date nepublicate, incluse în cererea de finanțare);

Conform definiției TRL3, acest nivel presupune următoarele: cercetarea aplicată continuă și începe dezvoltarea. Include studii și măsurători inițiale de laborator pentru a valida predicțiile analitice ale elementelor separate ale tehnologiei. Totodată TRL3 presupune faptul că *studiile analitice și studiile de laborator sunt concepute pentru a valida fizic predicțiile elementelor distincte ale tehnologiei. Informațiile de susținere includ rezultatele testelor de laborator efectuate pentru a măsura parametrul de interes și compararea cu predicțiile analitice pentru componentele critice. La TRL 3, munca experimentală are rolul de a verifica dacă acest concept funcționează conform așteptărilor. Componentele tehnologiei sunt validate, dar nu există o încercare puternică de integrare a componentelor într-un sistem complet. Modelarea și simularea pot fi utilizate pentru a complete experimentele fizice.*

Superior TRL3, TRL4 și respectiv TRL5 presupun existența unor elemente de studiu al componentele tehnologice de bază integrate și respective de testarea în laborator a sistemelor integrate / semi-integrate precum și de modelare matematică a acestora. Pe parcursul implementării proiectului prin realizarea activităților propuse și îndeplinirea obiectivelor acestuia s-au realizat următoarele:

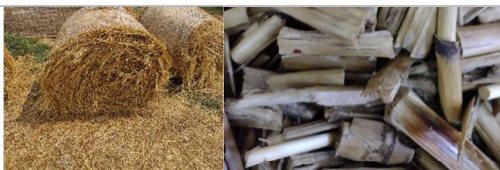
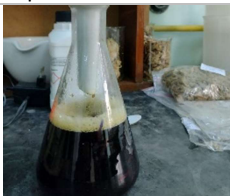
1. Realizarea unui studiu al factorilor de influență ai procesului de extracție a hemicelulozelor în sistem combinat de tratament utilizând ca materie primă RCA. Concomitent cu acest studiu s-a obținut un model matematic care să reflecte influența acestora și care a permis optimizarea și validarea experimentală a optimului [6];
2. Integrarea procesului de extracție a hemicelulozelor cu cel de obținere a fibrelor celulozice papetare, concomitent cu urmărirea factorilor de influență ai sistemului combinat și modelarea matematică a efectului acestora atât asupra proprietăților de rezistență a fibrelor celulozice papetare cât și a hemicelulozelor extrase cumulat cu stabilirea parametrilor optimi de operare ai unui proces și validare experimentală a acestora [14].
3. Investigarea potențialului de utilizare în procesele de fermentație a zaharurilor separate din RCA – aspect esențial în vederea integrării unor etape de prelucrare biotehnologică (raport de cercetare etapa 2/2023);
4. Realizarea unor investigații care să permită efectuarea unui bilanț de masă cât mai complet care să reflecte aspectele esențiale pentru un procedeu de valorificare integrată a RCA cu obținerea fibre papetare ca produs principal și a unor produse secundare lignine și hemiceluloze [15].

Aceste elemente susțin atingerea cel puțin a nivelului TRL3 de maturitate tehnologică la finalul proiectului

3. Gradul de atingere a rezultatelor estimate (prezentarea produsului/tehnologiei sau a serviciului rezultat al proiectului)

Se estimează un grade de atingere de 100% a rezultatelor obținute având în vedere atingerea obiectivelor care au premis în final stabilirea premiselor pentru o tehnologie care permite procesarea RCA și care conduce la produse cu utilitate practică demonstrată: fibre celulozice utilizabile în fabricarea hârtiei, hemiceluloze cu potential de utilizare divers (materii prime pentru procese fermentative) și lignină.

Se prezintă imagini cu produsele obținute: foi de hârtie, preparate de hemiceluloze din diferite categorii de experimente și surse RCA.

		
Materii prime -RCA		
		
Fibre celulozice papetare după uscare	Lichid rezidual rezultat din procesarea RCA –aspect inițial	Lichid rezidual rezultat din procesarea RCA –după separare lignină
		
Foi de hârtie din fibre obținute din RCA	Hemiceluloze	Lignina

4. Impactul rezultatelor obținute, cu sublinierea celui mai semnificativ rezultat obținut

Rezultatele obținute în cadrul prezentului proiect arată că deșeurile lignocelulozice provenite din culturile agricole (RCA) pot fi valorificate superior în condițiile în care sunt cunoscute elementele esențiale cu privire la compoziția chimică, aspect care conduce la alegerea metodelor adecvate de procesare. Aceste informații permit creșterea gradului de înțelegere și de conștientizare cu privire modul de integrare economică a unor materiale considerate deseuri de cultură. În ansamblu cele mai importante rezultate obținute pe parcursul proiectului se referă la:

- Stabilirea caracteristicilor principale de compoziție chimică a hemicelulozelor extrase- hemiceluloze cu catena principală de tip xilan (XHC), cu diferite grade de ramificație a acesteia pe de o parte similare cu cele prezentate în literatură [30], dar particulare prin sursele de RCA utilizate și prin condițiile de extracție;

- Stabilirea impactului fazei de pre-extracție a HC în contextul integrării acesteia în procesul de obținere a fibrelor celulozice papetare (FCP) cât și optimizarea parametrilor de lucru[14];
- Stabilirea direcțiilor primare de valorificare a tuturor componentelor separați [15];
- Recuperarea alcaliilor utilizate în faza de separare a HC;
- Validarea experimentală a posibilității de obținere a unor precursori chimici prin procesarea microbiologică: acid itaconic, acid malic concomitent cu stabilirea unor metode îndepărtarea unor potențiali inhibitori (lignina și alți compuși);
- Identificarea fazelor critice ale ciclului de viață și performanțele de mediu ale tehnicilor de procesare a LCA;

În ansamblu impactul rezultatelor obținute constă în identificarea condițiilor, metodelor și a aspectelor tehnologice esențiale pentru valorificarea integrală RCA și integrarea în economia circulară. Practic din deșeuri RCA devin materie primă pentru: FCP –materie primă pentru hârtie și ambalaje reciclabile și biodegradabile; se obțin produse de tipul hemiceluloze XHC și lignină și se demonstrează potențialul de utilizare directă a acestora; se identifică modalitatea optimă de procesare din perspectiva protecției mediului

5. Detalii privind exploatarea și diseminarea rezultatelor proiectului

5.1 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. *On the potential valorization of corn stalks by alkaline sequential fractionation to papermaking fibers, hemicelluloses, and lignin – a comprehensive mass balance approach*, Puitel Adrian Catalin, Balan Catalin Dumitrel, Nechita Mircea Teodor, Bălușescu Georgiana – articol în evaluare în vederea publicării în revista *Polymers*.

5.2 Diseminarea prin participări la conferințe

1. 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, 6th International Conference on Chemical Engineering, Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development, October 5 – 7, 2022
2. 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 Gavrilăscu, International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM), Iasi, Romania, September 13 – 17, 2023
3. Wheat straw - a sustainable resource for romanian paper industry, Dan Gavrilăscu, Adrian Catalin Puitel, International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM), Iasi, Romania, September 13 – 17, 2023

4. DE LA PAIE LA HÂRTIE ȘI ALTELE....., Adrian Cătălin Puițel, Bogdan Marian Tofanica, Cătălin Dumitrel Balan, NOAPTEA CERCETĂTORILOR –SCIENCE FOR FUTURE, IASI, SEPTEMBRIE 2023
5. 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 -27 Octombrie 2023
6. Assessing 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, conferinta internationala Ediția 22 a Conferinței Internationale TEHNOMUS, 10 - 11 Noiembrie 2023, organizata de USV- Suceava
7. Process for integral valorization of lignocellulosic residues sourced in agricultural crop harvesting Puițel Adrian Cătălin, Bârjoveanu George, Drăgoi Niculina Elena, Nechita Mircea Teodor, Bălan Catălin Dumitrel, Custură Adina Elena, EUROINVENT – 2024
8. Method for Obtaining Sulphur-free Lignin from agri-wastes, Elena Ungureanu, Maria-Emiliana Fortună, Ovidiu Ungureanu, Bogdan–Marian Tofănică, Adrian–Cătălin Puițel, EUROINVENT – 2024

5.3 Exploatarea rezultatelor proiectului

Direcțiile de exploatare ale rezultatelor proiectului:

- S-au identificat factori de influență pentru diferite variante de procesare ale RCA și s-au stabilit modele matematice care redau influența variabilelor independente asupra variabilelor dependente. Modelele matematice pot constitui baza de plecare pentru transpunere în practica industrială;
- S-au stabilit metodologii specifice de separare a componentelor chimici ai RCA și direcții potențiale de valorificare;
- S-a stabilit potențialul de valorificare biotehnologică a unor fluxuri lichide generate la procesare RCA;
- S-au elaborat un număr de opt lucrări pentru participările la manifestări științifice cu caracter național și internațional;
- S-au elaborat și publicat un număr de trei articole în jurnale WOS cu factor de impact Q1;
- 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.

6. Prezentarea livrabilelor/indicatorilor obținuți la finalul proiectului comparativ cu cei propuși

Tabelul 9. Livrabile și indicatori obținuți pe parcursul derulării proiectului

Nr. crt.	Livrabile/indicatori planificați	Nr.	Livrabile/indicatori realizați	Nr.
1.	Depunerea unor articole în vederea publicării în reviste cu factor de impac WOS	3	https://doi.org/10.3390/polym15041038 ; https://doi.org/10.3390/polym15234597 articol în evaluare polymers-3008072	3
2.	Depunerea unei cereri de brevet de invenție	1	A/00195/ 9.04.2024.	1
3.	Realizarea diseminării la cel puțin patru manifestări științifice	4	8 participări la manifestări științifice	8
4.	Realizare de rapoarte științifice potrivit cerințelor autorității contractante, realizare site proiect, update funcție de necesități și cerințe	4	S-au realizat rapoartele solicitate conform contractului; https://sustelcr.icpm.tuiasi.ro/rezultate.html	4
5.	Alte livrabile – incluse în rapoartele de etapă*	14	- incluse în rapoartele de etapă*	14

*Alte elemente considerate livrabile – incluse în rapoartele de etapă

Raport etapă I/2022:

1. Set de date cu privire la caracteristicile fizico-chimice ale RCA
2. Protocolul experimental pentru extractia selectivă a hemicelulozelor de tip xilan din reziduuri provenite din culturile agricole
3. Celule de electrodializa pentru purificarea leșiilor de extracție prin separarea ligninei și a alcaliilor(raport etapa I)
4. Stabilirea instalației de laborator pentru extractia hemicelulozelor
5. Configuratia succesiunii de operatii si procese unitare - instalatie de laborator
6. Modelul optimizat al procesului de extracție al hemicelulozelor din RCA

Raport etapă II/2023:

1. Protocol pentru separarea hemicelulozelor din leșiile negre
2. sistem integrat de fabricare a fibrelor celulozice și hemicelulozelor
3. set de date referitoare la caracteristicile biomaterialelor obtinute prin procesarea paielor de grâu și a tulpinilor de porumb
4. Set de date cu privire la caracteristicile fluxurilor lichide reziduale generate în procesarea RCA
5. Metode pentru indepartarea inhibitorilor/stabilirea unei metode adecvate de tratament ca efluent-apauzata
6. Metode de valorificare ca flux primar în procesele biotehnologice

Raport etapă III/2023:

1. Inventare ale ciclului de viață în cazul scenariilor de procesarea a RCA;
2. Raportul de evaluare a impactului ecologic.

Director de proiect
Șef lucr.dr.ing. PUIȚEL Adrian Cătălin

Data:21 IUNIE 2024

Bibliografie:

1. Serna Loaiza, S., et al., *Towards a wheat straw biorefinery: Combination of Organosolv and Liquid Hot Water for the improved hydrolysis of lignin and hemicellulose*. Bioresource Technology Reports, 2021. **14**: p. 100667.
2. Zhang, J., et al., *Effect of the organizational difference of corn stalk on hemicellulose extraction and enzymatic hydrolysis*. Industrial Crops and Products, 2018. **112**: p. 698-704.
3. Rodríguez-Sanz, A., et al., *Extraction of the wheat straw hemicellulose fraction assisted by commercial endo-xylanases. Role of the accessory enzyme activities*. Industrial Crops and Products, 2022. **179**: p. 114655.
4. Fu, Y., J. Zhang, and T. Guan *High-Value Utilization of Corn Straw: From Waste to Wealth*. Sustainability, 2023. **15**, DOI: 10.3390/su151914618.
5. Puițel, A.C., et al. *An Experimental Study on the Hot Alkali Extraction of Xylan-Based Hemicelluloses from Wheat Straw and Corn Stalks and Optimization Methods*. Polymers, 2022. **14**, DOI: 10.3390/polym14091662.
6. Puițel, A.C., et al., *Optimization of Alkaline Extraction of Xylan-Based Hemicelluloses from Wheat Straws: Effects of Microwave, Ultrasound, and Freeze–Thaw Cycles*. 2023. **15**(4): p. 1038.
7. Nong, G., Z. Zhou, and S. Wang, *Generation of Hydrogen, Lignin and Sodium Hydroxide from Pulping Black Liquor by Electrolysis*. 2016. **9**(1): p. 13.
8. Haddad, M., et al., *A feasibility study of a novel electro-membrane based process to acidify Kraft black liquor and extract lignin*. Process Safety and Environmental Protection, 2017. **106**: p. 68-75.
9. Fernández, L., et al., *Kraft black liquor as a renewable source of value-added chemicals*. Chemical Engineering Journal, 2022. **448**: p. 137728.
10. Pola, L., et al., *Kraft black liquor as a renewable source of value-added chemicals*. Chemical Engineering Journal, 2022. **448**: p. 137728.
11. Ruiz, H.A., et al., *Biorefinery valorization of autohydrolysis wheat straw hemicellulose to be applied in a polymer-blend film*. Carbohydrate Polymers, 2013. **92**(2): p. 2154-2162.
12. Zhan, Q., et al., *A fractionation strategy of cellulose, hemicellulose, and lignin from wheat straw via the biphasic pretreatment for biomass valorization*. Bioresource Technology, 2023. **376**: p. 128887.
13. Candido, J.P., et al., *Hemicellulose Sugar Fermentation: Hydrolysate Challenges, Microorganisms, and Value-Added Products*, in *Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy*, M. Brienzo, Editor. 2022, Springer Nature Singapore: Singapore. p. 337-360.
14. Puițel, A.C., et al. *Integrated Hemicellulose Extraction and Papermaking Fiber Production from Agro-Waste Biomass*. Polymers, 2023. **15**, DOI: 10.3390/polym15234597.
15. Puițel, A.C., et al., *The Potential Valorization of Corn Stalks by Alkaline Sequential Fractionation to Obtain Papermaking Fibers, Hemicelluloses, and Lignin—A Comprehensive Mass Balance Approach*. 2024. **16**(11): p. 1542.
16. Gonzalo, A., et al., *Evaluation of different agricultural residues as raw materials for pulp and paper production using a semichemical process*. Journal of Cleaner Production, 2017. **156**: p. 184-193.
17. Brienza, F., et al., *A guide to lignin valorization in biorefineries: traditional, recent, and forthcoming approaches to convert raw lignocellulose into valuable materials and chemicals*. RSC Sustainability, 2024. **2**(1): p. 37-90.
18. Sethupathy, S., et al., *Lignin valorization: Status, challenges and opportunities*. Bioresource Technology, 2022. **347**: p. 126696.

19. Savy, D. and V. Cozzolino, *Novel fertilising products from lignin and its derivatives to enhance plant development and increase the sustainability of crop production*. Journal of Cleaner Production, 2022. **366**: p. 132832.
20. Mo, D., et al., *Fabrication and evaluation of slow-release lignin-based avermectin nano-delivery system with UV-shielding property*. Scientific Reports, 2021. **11**(1): p. 23248.
21. Zhao, Y., et al., *Hemicellulose-Based Film: Potential Green Films for Food Packaging*. Polymers, 2020. **12**: p. 1775.
22. Liang, J., et al., *Production of hemicelluloses sugars, cellulose pulp, and liginosulfonate surfactant using corn stalk by prehydrolysis and alkaline sulfite cooking*. Industrial Crops and Products, 2023. **192**: p. 115880.
23. Hou, Y., et al., *High-Strength, High-Water-Retention Hemicellulose-Based Hydrogel and Its Application in Urea Slow Release*. International Journal of Molecular Sciences, 2023. **24**: p. 9208.
24. Busby, R.R., H.A. Torbert, and S.A. Prior, *Soil and vegetation responses to amendment with pulverized classified paper waste*. Soil and Tillage Research, 2019. **194**: p. 104328.
25. Doichinova, V. and E. Velizarova, *Reuse of Paper Industry Wastes as Additives in Phytoremediation of Heavy Metals Polluted Substrates from the Spoil Banks of the Kremikovtsi Region, Bulgaria*. Procedia Environmental Sciences, 2013. **18**: p. 731-736.
26. Khan, M.A., et al., *Utilization of waste paper for an environmentally friendly slow-release fertilizer*. Journal of Wood Science, 2008. **54**(2): p. 158-161.
27. Puițel, A.C., et al., *Fractionation of agricultural waste biomass by means of integrated biorefinery concept*. 2021. **20**(3).
28. Puitel, A.C., et al., *Lignocellulosic agricultural residues—a virgin fibre supply solution for paper-based packaging*. 2015. **49**: p. 633-639.
29. Chesca, A.-M., et al., *Pulping of corn stalks-assessment for bio-based packaging materials*. 2018. **52**(7-8): p. 645-653.
30. Wang, W., et al., *Synergistic effect of acidity balance and hydrothermal pretreatment severity on alkali extraction of hemicelluloses from corn stalk*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022. **12**(2): p. 459-468.