



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMPOSORU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



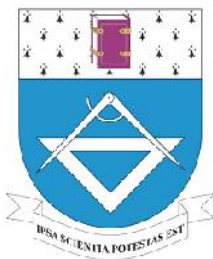
Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN
IASI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția
Mediului



NOI ALTERNATIVE DE CONVERSIE HIDROLITICĂ A MATERIALELOR VEGETALE

- Rezumatul Tezei De Doctorat -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Teodor Măluțan

Doctorand:

Ing. Adina Elena Pânzariu

IAȘI - 2013



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 107/2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407.

Proiectul **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407, este un proiect strategic care are ca obiectiv general *„Aplicarea de strategii manageriale, de cercetare și didactice destinate îmbunătățirii formării inițiale a viitorilor cercetători prin programul de studii universitare de doctorat, conform procesului de la Bologna, prin dezvoltarea unor competențe specifice cercetării științifice, dar și a unor competențe generale: managementul cercetării, competențe lingvistice și de comunicare, abilități de documentare, redactare, publicare și comunicare științifică, utilizarea mijloacelor moderne oferite de TIC, spiritul antreprenorial de transfer al rezultatelor cercetării. Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare și inovare va contribui pe termen lung la formarea doctoranzilor la nivel european cu preocupări interdisciplinare. Sprijinul financiar oferit doctoranzilor va asigura participarea la programe doctorale în țara și la stagii de cercetare în centre de cercetare sau universități din UE. Misiunea proiectului este formarea unui tânăr cercetător adaptat economiei de piață și noilor tehnologii, având cunoștințe teoretice, practice, economice și manageriale la nivel internațional, ce va promova principiile dezvoltării durabile și de protecție a mediului înconjurător.”*

Proiect finanțat în perioada 2010 - 2013

Finanțare proiect: **16.810.100,00 RON**

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihai BUDESCU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de **08.11.2013**, la orele **10:00**, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

“NOI ALTERNATIVE DE CONVERSIE HIDROLITICĂ A MATERIALELOR VEGETALE”

elaborată de inginer **Pânzariu (căș. Custură) Adina Elena**, în vederea conferirii titlului științific de doctor

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Dan Cașcaval
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | Președinte |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Teodor Măluțan
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | Conducător științific |
| 3. Prof. univ. dr. Georgeta Lucia Dumitrescu
Universitatea „Transilvania” din Brașov | Membru |
| 4. Conf. dr. Dumitru Bulgariu
Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași | Membru |
| 5. Prof. univ. dr. ing. Valentin Popa
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | Membru |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră. Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



RECTOR,
Prof. univ. dr. ing. ION GIURMĂ

SECRETAR,
Ing. Cristina NAGÎȚ

Mulțumiri

Conducătorului Științific, Profesor Universitar Doctor Inginer TEODOR MĂLUȚAN, cele mai alese mulțumiri și recunoștință pentru îndrumarea plină de grijă acordată în pregătirea mea științifică și în elaborarea tezei de doctorat.

De asemenea, doresc să mulțumesc membrilor comisiei pentru amabilitatea de a accepta să facă parte din comisia de doctorat și pentru timpul alocat evaluării acestei teze.

Vreau să mulțumesc personalului didactic și colegilor din cadrul Specializării de Ingineria Fabricației Hârtiei al Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului pentru sprijinul și suportul acordat pe parcursul studiilor.

Aș vrea să mulțumesc familiei mele, care mi-a fost aproape și m-a susținut în tot acest timp și fără de care nimic nu ar fi putut fi posibil.

Doresc să adresez mulțumirile cuvenite tuturor celor care, direct sau indirect, prin sprijinul necondiționat, au contribuit la conturarea acestui drum științific și m-au susținut în finalizarea lui.

Vă mulțumesc!

*Cu deosebită considerație,
Adina Elena Pânzariu (Custură)*

CUPRINS

Introducere.....	5
Partea I. Studiul de literatură.....	7
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor științifice	7
1.1. Considerații generale.....	7
1.2. Compoziția chimică a biomasei vegetale.....	10
1.3. Pretratarea biomasei vegetale.....	15
1.3.1. Pretratamente fizice.....	16
1.3.2. Pretratamente fizico-chimice și chimice	16
Pretratamentul cu amoniac (AFEX)	17
Pretratamentul alcalin.....	18
Pretratamentul cu vapori de apă.....	18
Pretratamentul cu apă fierbinte / autohidroliza	19
Pretratamentul cu fluid supercritic.....	19
Pretratamentul acid	20
Pretratamentul cu acid sulfuric diluat	20
1.4. Metode de hidroliză.....	24
1.4.1. Teoria proceselor de hidroliză.....	26
1.4.2. Hidroliza acidă	27
1.5. Tratamentul materialelor celulozice cu lichide ionice.....	29
1.5.1. Considerații generale.....	29
1.5.2. Impuritățile în lichidele ionice.....	31
1.5.3. Efectul anionului asupra dizolvării.....	31
1.5.4. Efectul cationului asupra dizolvării.....	32
1.5.5. Dizolvarea celulozei în lichide ionice.....	32
1.5.6. Dizolvarea biomasei vegetale în lichide ionice.....	35
Partea a II a Contribuții proprii.....	38
Capitolul 2. Obiective, materiale și metode	38
2.1. Obiective.....	38
2.2. Metode și materiale.....	38
2.3. Prehidroliza materialelor vegetale.....	39
2.4. Tratamentul materialelor vegetale cu lichide ionice.....	42
2.5. Determinarea compoziției inițiale a materialelor vegetale.....	43
2.5.1. Determinarea conținutului de umiditate.....	44
2.5.2. Determinarea conținutului de cenușă.....	44
2.5.3. Determinarea substanțelor extractibile.....	44
2.5.4. Determinarea conținutului de hemiceluloze.....	44
2.5.5. Determinarea conținutului de polizaharide.....	45
2.5.6. Determinarea conținutului de celuloză.....	45
2.5.7. Determinarea conținutului de holoceluloza.....	46
2.5.8. Determinarea conținutului de lignină.....	46

2.6. Metode analitice folosite în analiza prehidrolizatelor.....	46
2.6.1. Determinarea conținutului total de substanțe reducătoare.....	47
2.6.2. Factorul de severitate.....	49
2.6.3. Determinarea substanței uscate din prehidrolizate.....	49
2.6.4. pH – ul.....	50
2.6.5. Spectroscopia UV – Vis.....	50
2.6.6. Spectroscopia de fluorescență.....	50
2.6.7. Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC).....	50
2.6.8. Spectroscopia IR cu transformată Fourier (FTIR).....	53
Capitolul 3. Prehidroliza materialelor vegetale în condiții dinamice.....	54
3.1. Considerații generale.....	54
3.2. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanțe reducătoare.....	59
3.2.1. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanțe reducătoare obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu apă demineralizată.....	59
3.2.2. Influența temperaturii asupra randamentului în substanțe reducătoare obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție H ₂ SO ₄ 0,5%.....	62
3.2.3. Influența temperaturii asupra randamentului în substanțe reducătoare obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu Al ₂ (SO ₄) ₃ soluție 3%.....	64
3.2.4. Influența temperaturii asupra randamentului în substanțe reducătoare a prehidrolizatelor obținute prin prehidroliza rumegușului de fag cu soluție H ₂ SO ₄ 0,5 %.....	67
3.3. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanță uscată.....	71
3.3.1. Influența temperaturii asupra randamentului în substanță uscată obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție H ₂ SO ₄ 0,5%.....	71
3.3.2. Influența temperaturii asupra randamentului în substanță uscată obținute prin prehidroliza rumegușului de fag cu soluție H ₂ SO ₄ de 0,5 %	73
3.3.3. Influența temperaturii asupra randamentului în substanță uscată obținute prin prehidroliza cu soluție Al ₂ (SO ₄) ₃ 3%.....	74
3.4. Natura agentului de prehidroliză (pH-ul).....	76
3.5. Caracterizarea spectrală a prehidrolizatelor prin spectroscopie UV-Vis și de fluorescență.....	76
3.6. Analiza zaharurilor din prehidrolizate prin cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC).....	81
3.7. Analiza HPLC a produselor de degradare a zaharurilor.....	86
3.8. Analiza FTIR a celoligninelor din tulpini de rapiță prin prehidroliză.....	87
Concluzii.....	95
Capitolul 4. Prehidroliza materialelor vegetale în condiții statice.....	96
4.1. Considerații generale.....	96
4.2. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanțe reducătoare obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță în condiții statice.....	97
4.3. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanță dizolvată la prehidroliza materialelor vegetale.....	100
4.4. Caracterizarea spectrală a prehidrolizatelor prin spectroscopie UV-Vis și de	

fluorescență.....	101
4.5. Analiza prehidrolizatelor prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC).....	103
4.6. Caracterizarea celoligninelor prin spectroscopie FTIR.....	105
Concluzii.....	111
Capitolul 5. Prehidroliza materialelor vegetale la presiune moderată.....	112
5.1. Considerații generale	112
5.2. Influența temperaturii asupra randamentului în substanțe reducătoare	113
5.3. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanță uscată	115
5.4. Caracterizarea spectrală a prehidrolizatelor prin spectroscopie UV-Vis și de fluorescență.....	115
5.5. Analiza prehidrolizatelor prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC).....	116
5.6. Analiza celoligninelor prin spectroscopie FTIR.....	118
Concluzii.....	121
Capitolul 6. Analiza comparativă a proceselor de prehidroliză.....	122
6.1. Considerații generale.....	122
6.2. Influența temperaturii asupra randamentului în substanțe reducătoare.....	122
6.3. Caracterizarea spectrală a prehidrolizatelor prin spectroscopie UV-Vis și de fluorescență	126
6.4. Analiza prehidrolizatelor prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC)	128
6.5. Analiza chimică și caracterizarea celoligninelor hidrolitice.....	132
6.6. Analiza celoligninelor prin spectroscopie FTIR.....	133
Concluzii.....	137
Capitolul 7. Utilizarea lichidelor ionice în solubilizarea materialelor vegetale.....	140
7.1. Considerații generale.....	140
7.2. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanțe reducătoare obținute prin solubilizarea celoligninelor cu lichide ionice	141
7.3. Caracterizarea spectrală a prehidrolizatelor prin spectroscopie UV-Vis și de fluorescență).....	144
7.4. Analiza prehidrolizatelor prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC). Analiza zaharurilor.....	146
7.5. Caracterizarea celoligninelor prin spectroscopie FTIR.....	149
Concluzii.....	152
Capitolul 8. Concluzii generale.....	153
Activitatea științifică.....	157
Bibliografie.....	159

**Numerotarea capitolelor, subcapitolelor, figurilor și tabelor din cadrul acestui rezumat este identică numerotării din teza de doctorat*

INTRODUCERE

Biomasa, reziduurile rezultate în urma culturilor agricole (exemplu tulpini de rapiță, paie de grâu, orz, ciucălăi de porumb, trestie de zahăr etc.) și deșeurile lemnoase (lemn de rășinoase, foioase), reprezintă o sursă importantă de materie primă, nevalorificată corespunzător și prezentă în cantitate mare. Aceste materiale conțin polizaharide (celuloză și hemiceluloze) care pot fi eliberate prin hidroliză pentru producerea de bioetanol și chimicale verzi. Interesul pentru utilizarea biomasei ca potențială sursă de energie și intermediari chimici a crescut în ultimii ani (Saxena și colab., 2009), datorită faptului că materialele vegetale sunt biodegradabile, nu sunt scumpe și pot fi transformate în produse valoroase cu numeroase aplicații în diverse domenii industriale. De aceea, cercetarea științifică s-a orientat în ultimul timp în direcția valorificării integrale a biomasei regenerabile și produse reciclabile, cu un consum minim de energie, datorită exigențelor privind calitatea mediului și pentru a asigura o dezvoltare durabilă.

Teza de doctorat abordează o tematică de mare actualitate, și anume dezvoltarea de **”noi alternative de conversie hidrolitică a materialelor vegetale”** prin valorificarea superioară a acestora, în scopul creșterii gradului de hidroliză a compușilor polizaharidici și implicit a randamentului în produse ce pot fi obținute.

Prezenta teză de doctorat este structurată în două părți: una teoretică ce include un studiu de literatură asupra stadiului actual al cercetărilor în domeniul abordat și una aplicativă. Astfel, în primul capitol se prezintă principalii componenți chimici ai biomasei vegetale precum și procedeele hidrolitice întâlnite în literatura de specialitate.

În mod logic, lucrarea continuă cu partea a II-a, în care se prezintă contribuțiile originale. În capitolul II sunt prezentate materialele, tehnicile și metodele utilizate în realizarea obiectivelor propuse.

Capitolul III, intitulat *„Prehidroliza materialelor vegetale în condiții dinamice”* este conceput pe 9 subcapitole, fiecare conținând rezultate prin aplicarea unor regimuri dinamice de prehidroliză asupra celor două materii prime (rumeguș de fag și tulpini de rapiță) utilizând trei agenți de prehidroliză: apă demineralizată, soluție de acid sulfuric 0,5 % și sulfat de aluminiu 3%, pe un interval de temperatură 140-180° C.

În capitolul IV, *„Prehidroliza materialelor vegetale în condiții statice”* s-au realizat tratamente hidrolitice asupra aceluiași materii vegetale.

Capitolul V intitulat *„Prehidroliza materialelor vegetale la presiune moderată”* prezintă datele obținute în cazul tratamentelor hidrolitice aplicate la presiuni de 200 atm, respectiv 400 atm, asupra aceluiași deșeurilor lemnoase (rumeguș de fag) și agricole (tulpini de rapiță) cu un singur agent de prehidroliză (soluție de 0,5 % acid sulfuric).

În capitolul VI se realizează o analiză comparativă a proceselor de prehidroliză în funcție de regimul aplicat: dinamic, static și la presiune moderată.

Capitolul VII este dedicat *„Utilizării lichidelor ionice în solubilizarea materialelor vegetale”* iar capitolul VIII cuprinde concluziile generale ale tezei de doctorat.

Partea I Studiul de literatură

Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor științifice

1.1. Considerații generale

Biomasa este partea biodegradabilă a produselor, deșeurilor și reziduurilor provenite din agricultură, silvicultură și industriile conexe, precum și partea biodegradabilă a deșeurilor municipale solide și cele oferite de procesele industriale de fabricare a alimentelor. Beneficiile utilizării biomasei vegetale pot duce la: consolidarea securității energetice naționale, reducerea emisiei de gaze cu efect de seră, fundamentarea unei industrii biochimice bazată pe materiale vegetale, beneficii macroeconomice pentru comunitățile rurale și pentru societate în general.

Din punctul de vedere al posibilităților de valorificare a biomasei vegetale se remarcă următoarele direcții: distrucția termică (combustia, piroliza, gazeificarea, lichefierea); distrucția chimică (tratamentele hidrolitice); distrucția biochimică (tratamentele fermentative); termoliza în condiții supercritice (Măluțan, 2008).

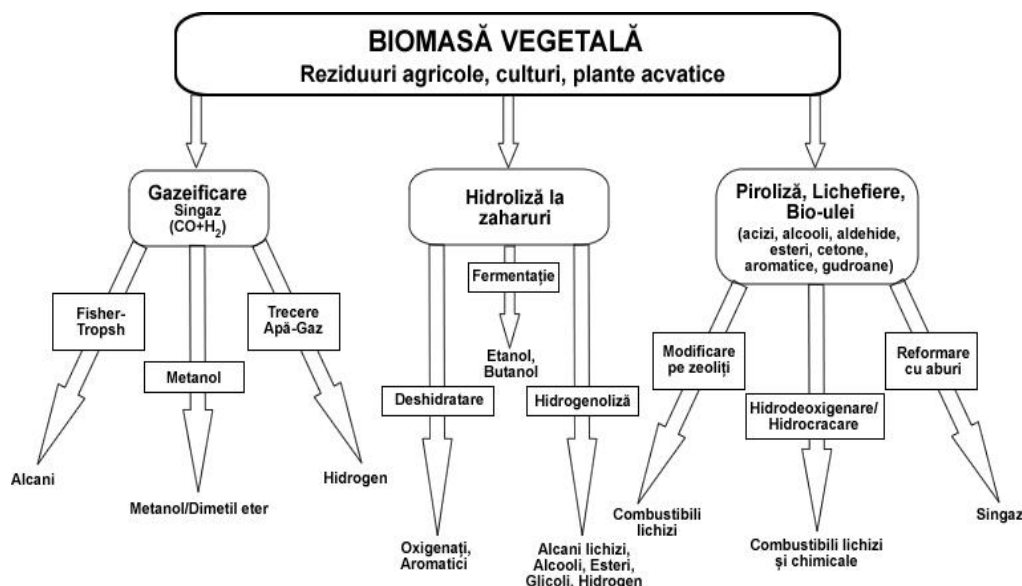


Figura 1.1 Procedeele de conversie a biomasei
(<http://www.kansasbioenergy.com/how/process.html>)

Partea a II a Contribuții proprii

Capitolul 2. Obiective, materiale și metode

2.1. Obiective

Teza de doctorat “Noi alternative de conversie hidrolitică a materialelor vegetale” tratează un subiect de mare actualitate, acela de valorificare superioară a biomasei cunoscut sub denumirea de *biorafinare*. În elaborarea tezei de doctorat au fost abordate următoarele direcții de cercetare:

- ✚ Evaluarea potențialului hidrolitic al unor deșeuri lemnoase (rumeguș de fag) și agricole (tulpini de rapiță) cu perspectivele valorificării zaharurilor în obținere de bioetanol;
- ✚ Introducerea unor agenți noi de hidroliză și analiza comparativă a trei procedee hidrolitice aplicate acestor materii prime: dinamic, static și la presiune moderată;
- ✚ Elucidarea aspectelor privind utilizarea lichidelor ionice în pretratamentele hidrolitice a materialelor vegetale.

Obiectivele derivate se referă la:

- ✚ Stabilirea condițiilor optime de lucru la prehidroliza materialelor vegetale studiate (tulpini de rapiță și rumeguș de fag) în cele trei regimuri aplicate: dinamic, static și la presiune moderată;
- ✚ Caracterizarea chimică și spectrală a materialelor vegetale înainte și după tratament;
- ✚ Identificarea și caracterizarea produselor obținute.

2.2. Materiale și metode

În cercetările la nivel de laborator s-au folosit ca materii prime vegetale: rumeguș de fag (deșeuri lemnoase) și tulpini de rapiță (deșeuri agricole).

2.3. Prehidroliza materialelor vegetale

Au fost studiate în fază de laborator mai multe pretratamente aplicate materialelor vegetale în funcție de tipul de catalizator. Astfel, s-a studiat, pretratamentul cu apă fierbinte (autohidroliza), pretratamentul cu soluție acid sulfuric de concentrație 0,5 % și pretratamentul cu soluție de sulfat de aluminiu 3 %. Pretratamentul materialelor vegetale s-a realizat în trei regimuri de lucru, și anume în condiții dinamice (debit de reactiv de 2 mL/min la temperaturi predefinite), condiții statice (temperatură și durată bine prestabilite) și la presiune moderată (presiuni de 200 atm, respectiv 400 atm).

Reprezentarea schematică a pretratamentelor de conversie hidrolitică a materialelor vegetale este prezentată în figura 2.1.

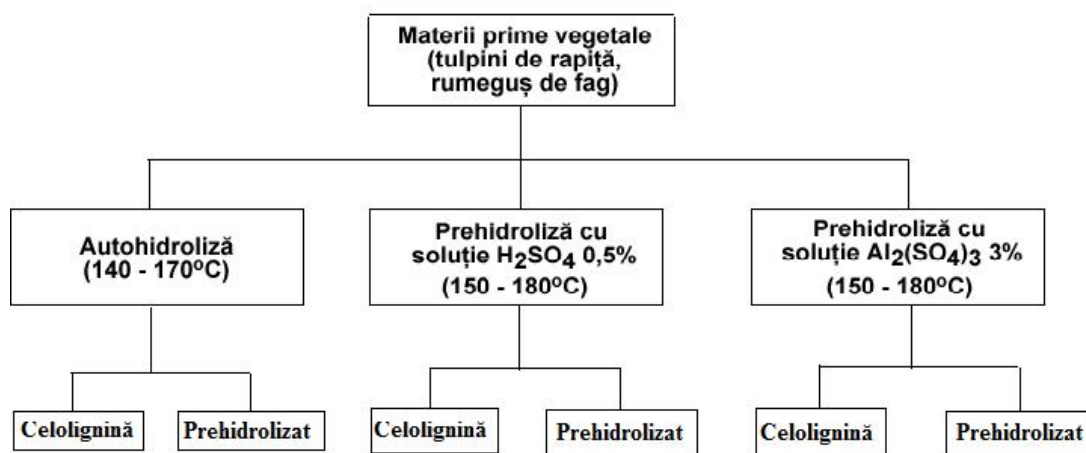


Figura 2.1 Reprezentarea schematică a procedeelelor de prehidroliză

Schema instalației folosite în experimente este asemănătoare cu cea a cercetătorilor (Liu și Wyman, 2004, 2003) și este prezentată în figura 2.3.

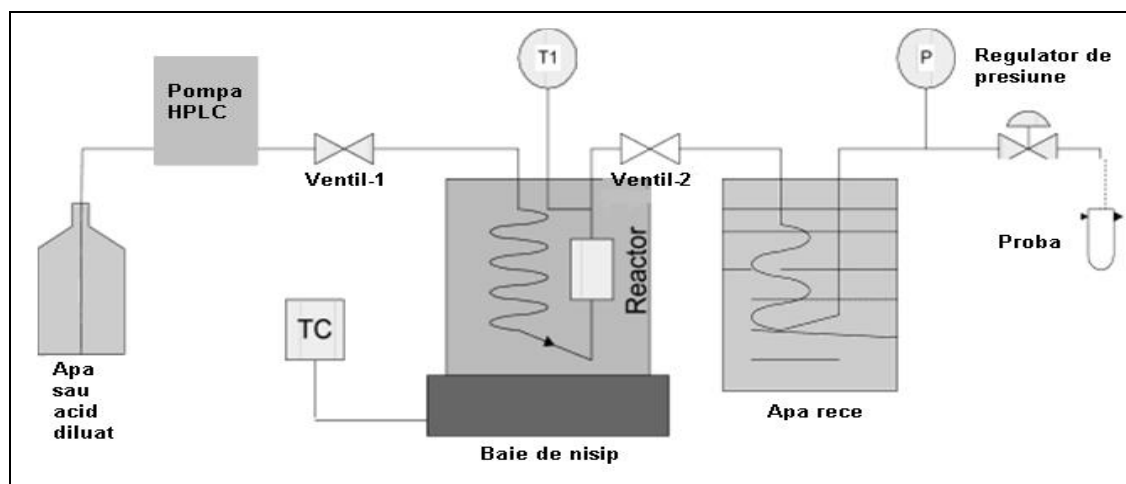


Figura 2.3 Schema instalației de lucru

2.4. Tratamentul materialelor vegetale cu lichide ionice

Studiile de prehidroliză au fost completate cu o serie de pretratamente cu lichide ionice. Astfel s-au utilizat patru lichide ionice în prehidroliza tulpinilor de rapiță conform procedurii raportate în literatura de specialitate (Biner și Raines, 2010), iar ca substrat martor s-a utilizat celuloza microcristalină *Avicel*.

O serie de experimente similare s-a realizat prin utilizarea celoligninelor din tulpini de rapiță obținute prin prehidroliza cu acid sulfuric de concentrație 0,5 %, la temperatură de 170° C.

2.5. Determinarea compoziției inițiale a materialelor vegetale

În vederea stabilirii compoziției chimice, materialele vegetale utilizate în studiile de laborator s-au analizat prin metodele prezentate în partea experimentală, conform schemei din figura 2.5.

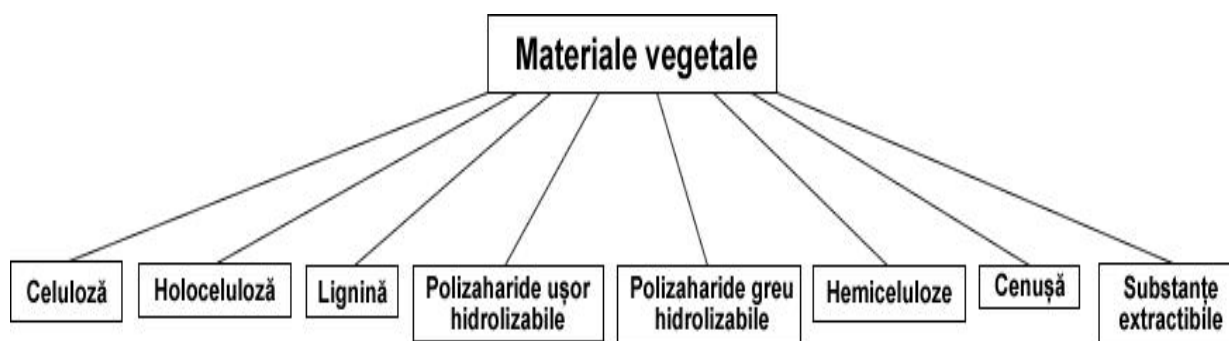


Figura 2.5 Schema de determinare a compoziției inițiale a materialelor vegetale

2.6. Metode analitice folosite în analiza prehidrolizatelor

Metodele analitice folosite pentru analiza prehidrolizatelor se bazează pe schema experimentală prezentată în figura 2.6.

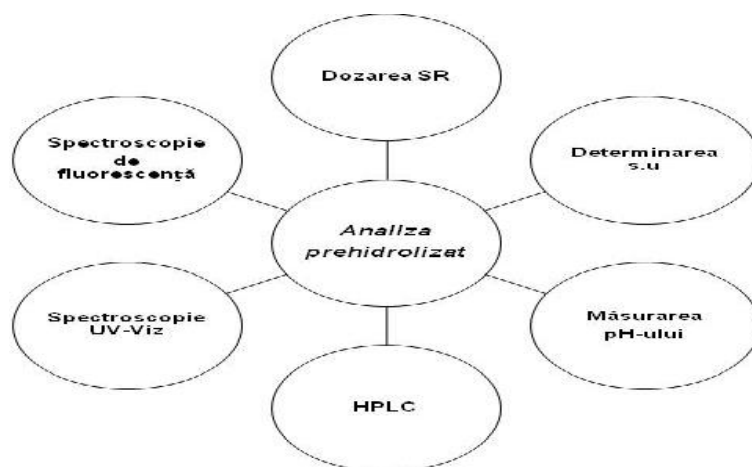


Figura 2.6 Metode analitice utilizate pentru analiza prehidrolizatelor

Capitolul 3. Prehidroliza materialelor vegetale în condiții dinamice

3.1. Considerații generale

Prehidroliza este un tratament preliminar al materialului vegetal, care poate avea loc cu ajutorul apei sau în mediu acid la temperaturi înalte (150-160° C). Pentru prehidroliză se pot utiliza diferiți agenți chimici (acizi minerali, acizi organici, soluții sulfite etc.), cel mai folosit agent de prehidroliză fiind apa. În realizarea prehidrolizei materialelor vegetale în condiții dinamice, agentul de prehidroliză se irigă în mod continuu prin stratul de tocătură din reactor, cu colectarea concomitentă a prehidrolizatului cu același debit ca și alimentarea agentului de prehidroliză. Procesul dinamic începe după instalarea regimului de presiune (25 atm) și temperatură prescris, după epuizarea perioadei de încălzire și staționare la palier, spre a realiza prehidroliza într-o singură treaptă.

În tabelele 3.1 și 3.2 se prezintă datele de compoziție chimică a tulpinilor de rapiță și a rumegușului de fag (Pânzariu și Măluțan, 2012b).

S-a notat cu:

-  PUH - polizaharide ușor hidrolizabile;
-  PGH - polizaharide greu hidrolizabile;
-  SE - substanțe extractibile.

Tabelul 3.1 Compoziția chimică a tulpinilor de rapiță (%)

SE alcool-toluen, %	Celuloza, %	Holoceluloza, %	Lignina, %	PUH, %	PGH, %	Hemiceluloze, %	Cenușa, %
2,14	42,06	62,48	21,53	47,82	35,58	40,58	4,87

Tabelul 3.2 Compoziția chimică a rumegușului de fag (%)

SE alcool-toluen, %	Celuloza, %	Holoceluloza, %	Lignina, %	PUH, %	PGH, %	Hemiceluloze, %	Cenușa, %
2,03	42,65	64,70	21,07	36,28	36,06	33,42	0,51

Luând în considerare compoziția chimică a celor două materiale vegetale se pot estima următoarele randamente teoretice în zaharuri: 42 % zaharuri din polizaharide ușor hidrolizabile, din care cca. 54 % glucoză în cazul rumegușului de fag și 54 % zaharuri din polizaharide ușor hidrolizabile din care cca. 51 % glucoză în cazul tulpinilor de rapiță.

3.2.1. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanțe reducătoare obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu apă demineralizată

În vederea stabilirii influenței temperaturii asupra randamentelor în substanțe reducătoare la prehidroliză, s-au realizat tratamente hidrolitice cu apă demineralizată, în condiții dinamice, în intervalul de temperatură 140-170° C.

Un aspect important este optimizarea procesului hidrolitic aplicat materialelor vegetale. Astfel, datele obținute din analiza fracției lichide rezultate după pretratament au fost supuse prelucrării matematice prin metoda celor mai mici pătrate în vederea obținerii unor ecuații de corelație. Modelul empiric propus ia în considerare două variabile independente (temperatura și durata de contact) și o variabilă dependentă (randamentul în substanțe reducătoare totale). Cu ajutorul modelării matematice a procesului de prehidroliză se pot estima randamentele maxime obținabile în substanțe reducătoare din prehidrolizat (figura 3.5).

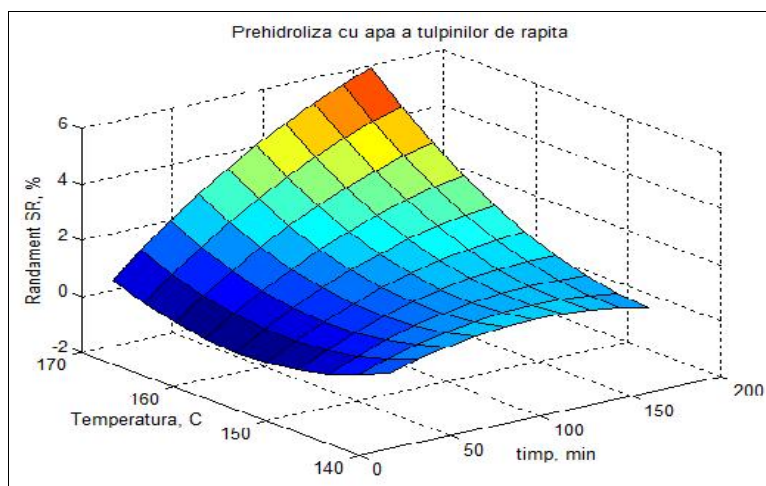


Figura 3.5 Variația randamentului în substanțe reducătoare (raportate la m.a.u.) în reprezentare spațială în funcție de temperatură și de durată

✚ Randamentele scăzute obținute în acest caz s-ar datora procentului mare de cenușă din materialul vegetal care joacă un rol important în dezactivarea catalizatorului, fapt constatat și prin variația pH-ului prehidrolizatului în limitele 4 - 5, insuficient pentru o profunzime de hidroliză importantă.

3.2.2. Influența temperaturii asupra randamentului în substanțe reducătoare obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție H_2SO_4 0,5 %

În vederea ameliorării randamentelor în substanțe reducătoare la prehidroliză, s-au realizat tratamente hidrolitice asupra tulpinilor de rapiță cu soluție H_2SO_4 0,5 %, în condiții dinamice, în intervalul de temperatură 150-180 °C. Prin același algoritm matematic, ca și la autohidroliză, s-au obținut ecuații de corelație având ca variabilă dependentă randamentul în substanțe reducătoare totale raportat la cantitatea inițială de material vegetal absolut uscat (m.a.u.), iar ca variabile independente temperatura și durata (figura 3.9).

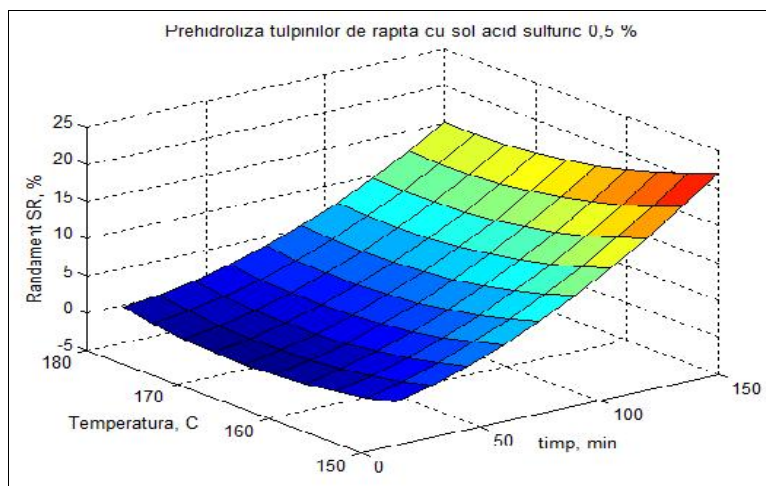


Figura 3.9 Variația randamentului în substanțe reducătoare (raportate la m.a.u.) în reprezentare spațială în funcție de temperatură și durată

Comparând datele obținute la autohidroliză cu cele obținute la prehidroliza cu soluție de H_2SO_4 0,5 %, la aceeași temperatură (170 °C), se constată o creștere de cca. 3 ori a randamentului în substanțe reducătoare raportate la hemiceluloze (42 %), fapt confirmat și prin reducerea pH-ului spre valori de 1,4 - 1,6, ceea ce înseamnă o activitate catalitică crescută, dar și o degradare puternică a zaharurilor prezente în prehidrolizate.

3.2.3. Influența temperaturii asupra randamentului în substanțe reducătoare obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ soluție 3%

Datorită faptului că, reacțiile care se desfășoară pe parcursul tratamentelor hidrolitice afectează atât polizaharidele ușor hidrolizabile cât și cele greu hidrolizabile și prin faptul că odată cu creșterea temperaturii de lucru se intensifică reacțiile de degradare a zaharurilor conducând la furfural și hidroximetilfurfural, se recomandă utilizarea unor catalizatori de tipul sărurilor de Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , care au rolul de a proteja o parte din polizaharidele greu hidrolizabile în raport cu reacțiile de hidroliză.

Plecând de la aceste constatări, s-au realizat tratamente hidrolitice în prezența unei soluții de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3 %, pentru a estima potențialul hidrolitic al tulpinilor de rapiță. Datele obținute în acest studiu, au fost prelucrate asemănător cu cele obținute în cazurile anterioare, curbele de răspuns redată sub forma evoluției randamentelor în substanțe reducătoare totale raportate la

materialului absolut uscat (m.a.u.) în reprezentare spațială în funcție de temperatură și durată fiind prezentate în figura 3.13.

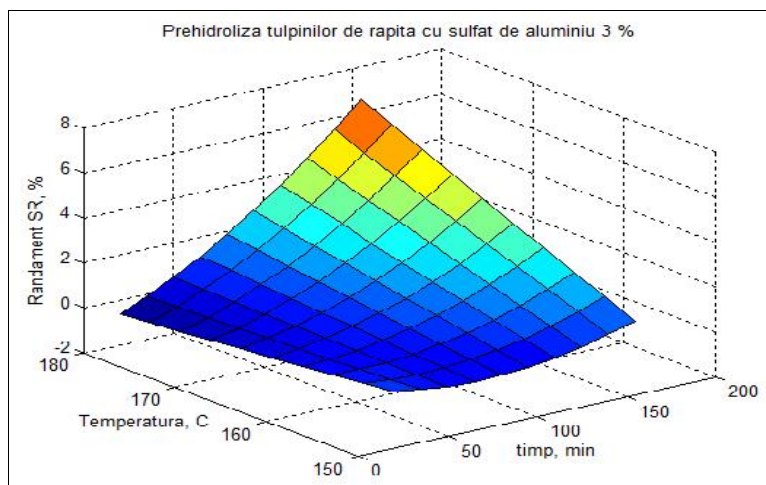


Figura 3.13 Evoluția randamentelor în SR (raportate la m.a.u.) în reprezentare spațială în funcție de temperatură și durată

Comparând datele obținute în toate cele trei cazuri studiate (apă demineralizată, H_2SO_4 soluție 0,5 %, $Al_2(SO_4)_3$ soluție 3 %), se constată că cele mai bune randamente în zaharuri se obțin în cazul utilizării H_2SO_4 soluție 0,5 %, cu efecte certe asupra compoziției prehidrolizatului.

3.2.4. Influența temperaturii asupra randamentului în substanțe reducătoare a prehidrolizatelor obținute prin prehidroliza rumegușului de fag cu soluție H_2SO_4 0,5 %

Pentru a putea estima potențialul hidrolitic al tulpinilor de rapiță, s-a realizat un studiu comparativ privind prehidroliza rumegușului de fag cu H_2SO_4 soluție 0,5 %, în același interval de temperatură ($150^\circ C - 180^\circ C$), condiții în care s-au obținut cele mai bune rezultate în cazul tulpinilor de rapiță. Astfel, s-a urmărit randamentul în zaharuri la prehidroliza rumegușului de fag în condiții dinamice. Rezultatele obținute s-au prelucrat matematic prin metoda celor mai mici pătrate, suprafețele de răspuns și curbele de nivel constant fiind redată în figura 3.17.

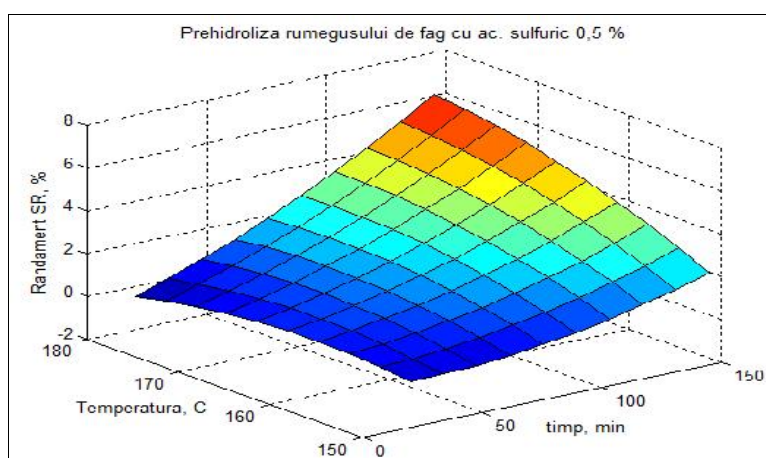


Figura 3.17 Evoluția randamentelor în substanțe reducătoare (raportate la m.a.u.) în reprezentare spațială în funcție de temperatură și durată

Prin studiul prehidrolizei tulpinilor de rapiță cu soluție de H_2SO_4 0,5 %, se poate concluziona că randamentele în zaharuri ating valori maxime de 42-45 % raportate la hemiceluloze, la temperaturi de 150-160° C, în schimb pentru prehidroliza rumegușului de fag se atinge un maxim de cca. 22 % față de hemiceluloze, la temperatura de 180° C, motiv pentru care putem considera că, **tulpinile de rapiță prezintă un potențial hidrolitic net superior rumegușului de fag.**

Analiza valorilor calculate pentru severitatea combinată (CS) în cazul prehidrolizei cu soluție 0,5 % H_2SO_4 , demonstrează suplimentar faptul că, tulpinile de rapiță pot fi mai ușor hidrolizate (CS = 2,1 - 2,7) în comparație cu rumegușul de fag (CS = 2,7 - 3,2) când se obțin randamente maxime în zaharuri (Pânzariu și Măluțan, 2012a), comparabile cu datele din literatură (Rojas-Escudero și colab., 2004).

3.3.1. Influența temperaturii asupra randamentului în substanță uscată obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție H_2SO_4 0,5 %

O altă mărime care a fost monitorizată pe parcursul realizării acestor tratamente hidrolitice a fost randamentul în substanță uscată (s.u.), care ne furnizează informații asupra cantității de substanță organică trecută în soluție, atât prin hidroliza polizaharidelor cât și prin distrucția fragmentelor de lignină cu masă moleculară scăzută.

Și în acest caz s-a apelat la prelucrarea matematică a datelor obținute, curbele rezultate fiind prezentate în figura 3.21.

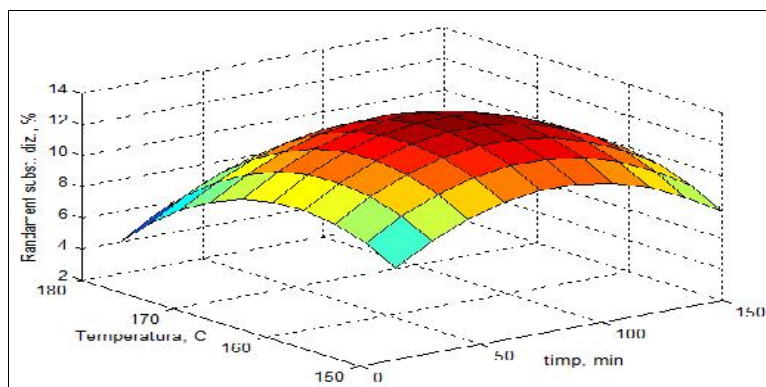


Figura 3.21 Evoluția randamentelor în substanță uscată (raportate la m.a.u.) în reprezentare spațială în funcție de temperatură și durată

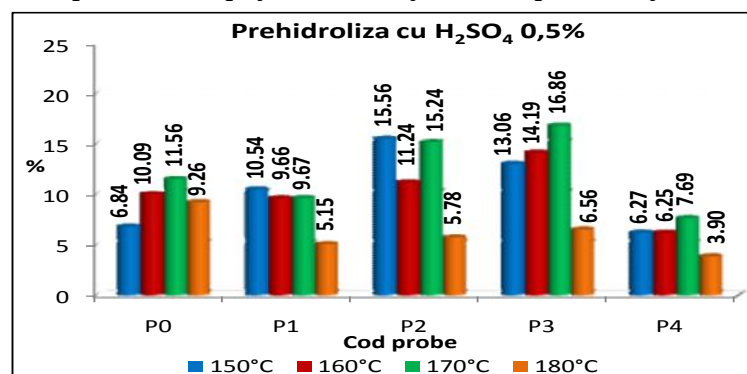


Figura 3.23 Randamente în substanță uscată obținute la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție H_2SO_4 0,5 %

3.3.2. Influența temperaturii asupra randamentului în substanță uscată obținute prin prehidroliza rumegușului de fag cu soluție H_2SO_4 de concentrație 0,5 %

De asemenea, și în cazul rumegușului de fag tratat cu soluție H_2SO_4 0,5 % s-au efectuat determinări ale substanței uscată din prehidrolizate. Astfel, se poate observa din figura 3.24, la temperatură constantă ($160^\circ C$) conținutul în substanță uscată raportat la materialul absolut uscat (m.a.u.) scade odată cu creșterea duratei de la 7,33 % (75 minute) la 1,90 % (140 minute).

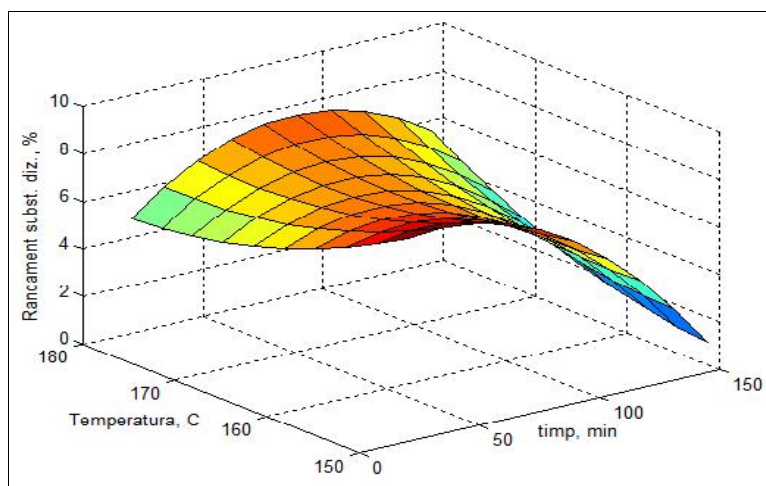


Figura 3.24 Evoluția randamentelor în substanță uscată (raportate la m.a.u.) în reprezentare spațială în funcție de temperatură și durată

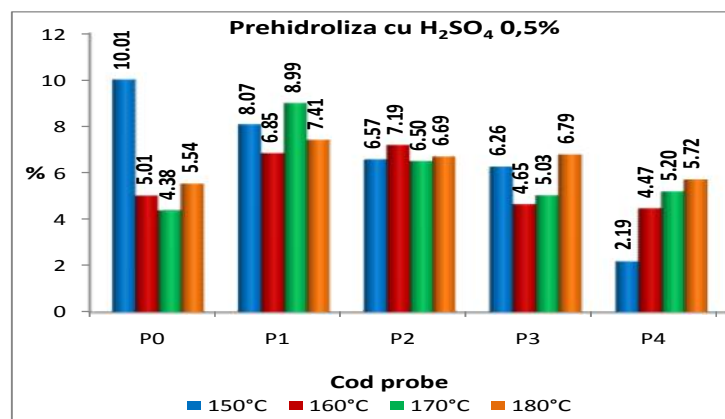


Figura 3.26 Randamente în substanță uscată obținute la prehidroliza rumegușului de fag cu soluție H_2SO_4 0,5 %

Se pot observa cantități mari de substanță organică pentru prehidrolizatului colectat în prima treaptă (50 min) în intervalul de temperatură $150^\circ C$ - $180^\circ C$, după care odată cu mărirea temperaturii cantitatea de substanță uscată scade semnificativ, în treapta de spălare (P4 – 130 min) ajungând la un randament cuprins între 2,19 % - 5,72 %.

3.3.3. Influența temperaturii asupra randamentului în substanță uscată obținute prin prehidroliza cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ soluție 3%

Prin reprezentare spațială se poate observa că în procesul de prehidroliză a tulpinilor de rapiță cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ soluție 3 % în condiții dinamice, la temperatură constantă (160°C) conținutul în substanță uscată scade odată cu creșterea duratei de la 24 % (75 minute) la 12 % (140 minute).

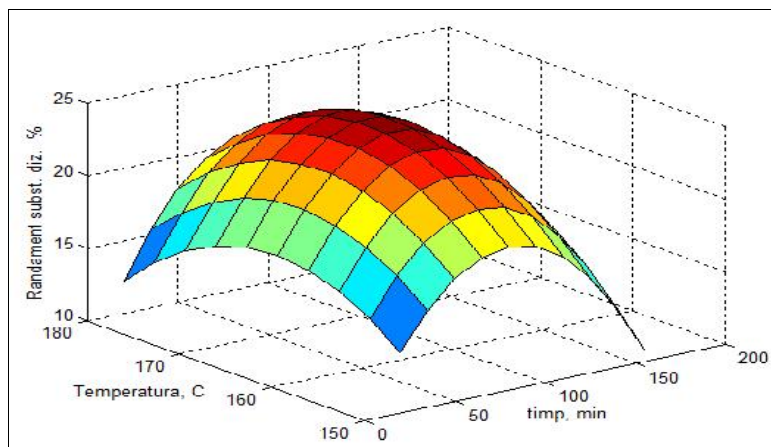


Figura 3.27 Evoluția randamentelor în substanță uscată (raportate la m.a.u.) în reprezentare spațială în funcție de temperatură și durată

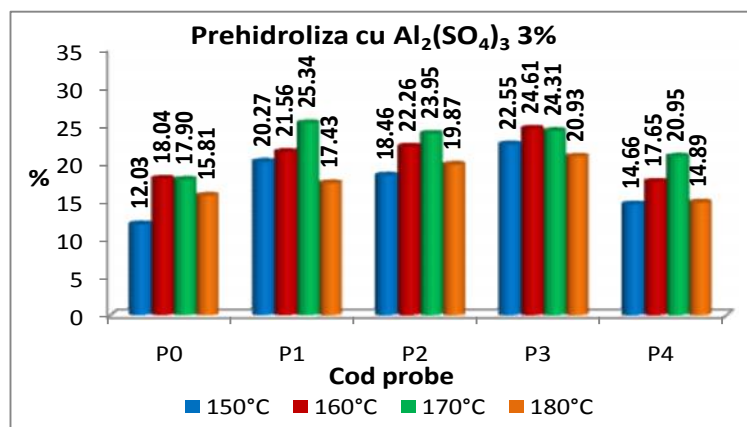


Figura 3.29 Randamente în substanță uscată obținute la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ soluție 3 %

✚ Randamentele în substanță uscată la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu H_2SO_4 0,5 % variază între 5,2 % (temperatura de 180°C) și 16,8 % (temperatura de 170°C), iar în cazul rumegușului de fag, între 2,2 % și 9 %.

✚ La prehidroliza tulpinilor de rapiță cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ soluție 3 % în condiții dinamice, la toate temperaturile de lucru conținutul în substanță uscată se situează la valori mari, între 12 % și 25%.

3.5. Caracterizarea spectrală a prehidrolizatelor prin spectroscopie UV-Vis și de fluorescență

Toate spectrele de absorbție în UV-Vis prezintă picuri în zona 277-280 nm, caracteristice unor fragmente ligninice de masă moleculară redusă trecute în soluție. Din analiza spectrelor UV-Vis se constată că în prehidrolizate obținute la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție de sulfat de aluminiu 3% există cel puțin două fracțiuni de compoziții diferite. Astfel, în spectrele UV-Vis ale prehidrolizatelor se evidențiază deplasări ale benzilor caracteristice: de la 204 nm spre 210 nm, benzi atribuite prezenței zaharurilor și produselor fenolice; de la 267 nm spre 278 nm (fracțiune ligninică) și de la 345 nm spre 371 nm.

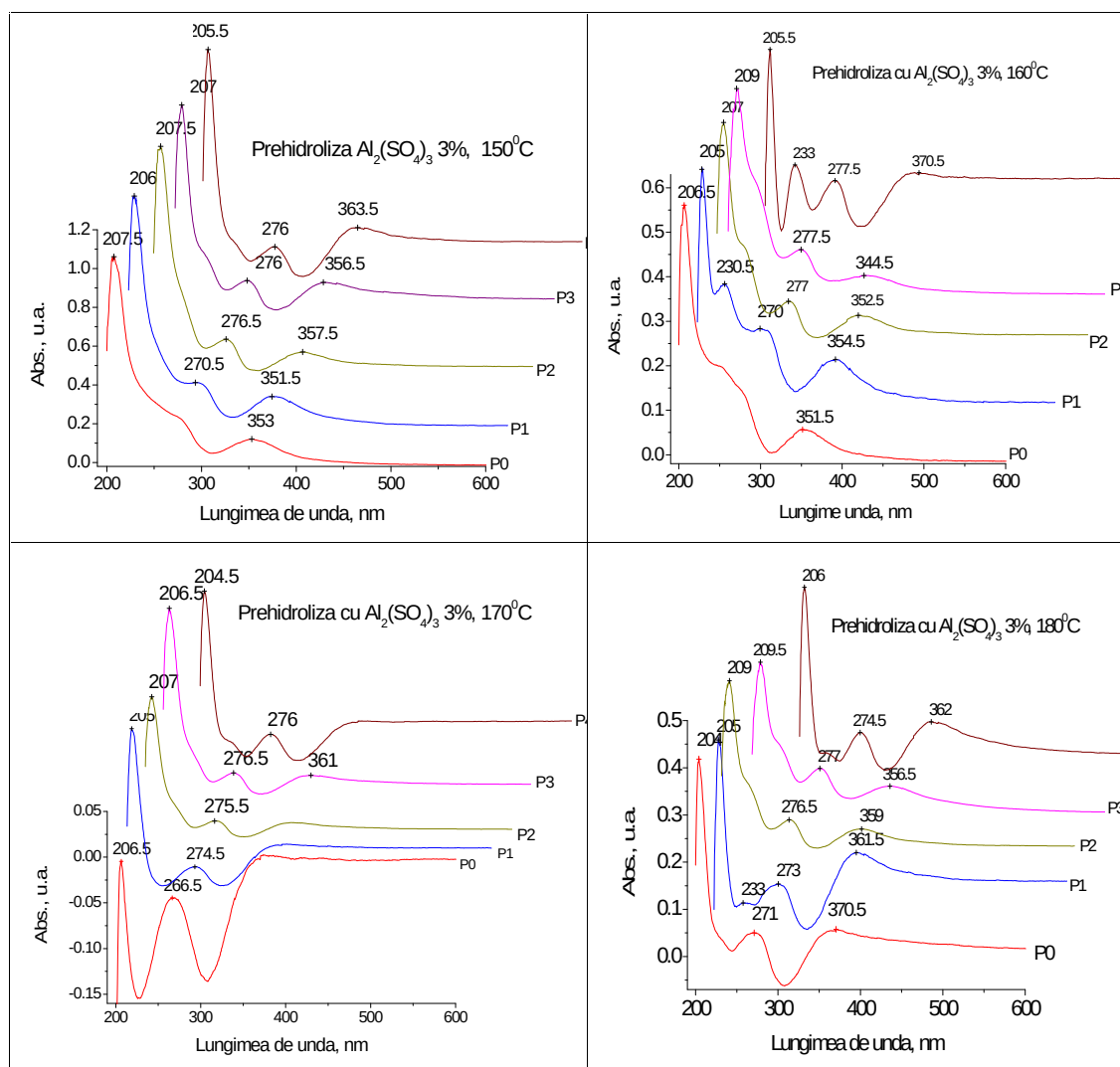


Figura 3.30 Spectrele UV-Vis ale prehidrolizatelor din tulpini de rapiță obținute prin prehidroliza cu soluție $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3%

3.6. Analiza zaharurilor din prehidrolizate prin cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC)

Componentele caracteristice ale zaharurilor, monozaharidele obținute prin prehidroliză pot fi identificate și determinate prin procedee care sunt independente de treptele de extracție. Astfel, analizele prin cromatografie lichidă de înaltă performanță ale prehidrolizatelor rezultate în urma prehidrolizei în condiții dinamice au fost efectuate pentru determinarea naturii și cantității de zaharuri prezente în probă. Analizele s-au concentrat asupra determinării conținutului de glucoză și xiloză, principalii compuși ai zaharurilor.

 Din analiza cromatogramelor înregistrate pentru prehidrolizatele obținute la prehidroliza cu apă a tulpinilor de rapiță, se remarcă faptul că, în funcție de regimul de prehidroliză aplicat (într-o singură treaptă, dinamic), natura monozaharidelor diferă de la caz la caz. Astfel, în primele etape de prehidroliză, la temperaturi de 140° C, se obțin glucoza și xiloza, în cantități din ce în ce mai mari, iar mai târziu arabinoza. În schimb, creșterea temperaturii de lucru la 160-170° C, modifică profilul cromatogramelor înregistrate. De asemenea și în cazul prehidrolizatelor obținute la temperatura de 170° C, se poate observa o complexitate de compuși zaharici la toate duratele de reacție.

3.7. Analiza HPLC a produselor de degradare a zaharurilor

Pentru o identificare mai precisă a compoziției prehidrolizatului, acesta a fost analizat și pentru determinarea conținutului de produse de descompunere a zaharurilor (furfural, hidroximetilfurfural, acid acetic) precum și a altor produse, altele decât zaharurile, ce rezultă la conversia hidrolitică a materialelor vegetale. Conținutul de hidroximetilfurfural și furfural a fost determinat prin analiza cromatografică lichidă de înaltă performanță.

 Analiza prehidrolizatelor obținute în procesul de prehidroliză, prin cromatografia lichidă de înaltă performanță pune în evidență complexitatea amestecului de reacție. Astfel se constată că în prehidrolizate sunt prezente zaharuri precum și fragmente ligninice jos moleculare alături de produse de degradare a zaharurilor (furfural, hidroximetilfurfural, metil furfural, acizi acetic și formic). Din acest motiv, analiza prehidrolizatelor presupune utilizarea a două sisteme HPLC pentru fiecare categorie de substanțe în parte: o coloană pentru separarea zaharurilor și o coloană pentru separarea produselor de degradare a zaharurilor.

3.8. Analiza FTIR a celoligninelor obținute din tulpinile de rapiță prin prehidroliză

Luând în considerare ariile picurilor corespunzătoare vibrațiilor de la 890 cm⁻¹ (zonele amorfe), 1060 cm⁻¹ (ciclul piranozic), 1370 cm⁻¹ (grupări OH din zonele cristaline), 1420 cm⁻¹ (OH din zonele cristaline), 1510 cm⁻¹ (ciclul aromatic), 2900 cm⁻¹ (zonele amorfe), s-a calculat indicii de cristalinitate al celulozei din spectrele FTIR ale celoligninelor din tulpini de rapiță obținute prin cele trei procese de prehidroliză (autohidroliza, soluție 0,5 % acid sulfuric și soluție 3 % sulfat de aluminiu) în funcție de temperatura de lucru. Aceste rapoarte sunt prezentate în tabelul 3.12.

Tabelul 3.12 Parametrii calculați din spectrele FTIR ale celoligninelor obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță în regim dinamic

Autohidroliză					
Proba	Temperatura, ° C	Raportul ariilor			
		CR1 A(1420)/ A(890)	CR2 A(1370)/ A(2900)	(C / L) A(1060) / A(1510)	(L / Pz) A(1510)/ A(890)
tulpini de rapiță	inițială	0,69	0,17	1,74	1,62
celolignină	140	1,93	0,14	0,74	2,71
	160	1,83	0,19	0,71	2,83
	170	1,88	0,06	0,58	3,00
Prehidroliza cu soluție 0,5 % H₂SO₄					
celolignină	150	1,46	0,18	0,55	2,80
	160	1,54	0,17	0,48	3,22
	170	1,55	0,20	0,49	3,39
	180	0,71	0,06	8,16	1,82
Prehidroliza cu soluție 3 % Al₂(SO₄)₃					
celolignină	150	0,97	0,12	0,69	1,78
	160	1,18	0,26	0,59	2,13
	170	0,79	0,06	0,56	2,43
	180	0,78	0,04	0,49	2,70

Tabelul 3.14 Parametrii calculați din spectrele FTIR ale celoligninelor obținute prin prehidroliza rumegușului de fag în regim dinamic

Prehidroliza cu soluție 0,5 % H₂SO₄					
Proba	Temperatura, ° C	Raportul ariilor			
		CR1 A(1420)/ A(890)	CR2 A(1370)/ A(2900)	(C / L) A(1060) / A(1510)	(L / Pz) A(1510)/ A(890)
celolignină	150	1,95	0,13	0,58	3,84
	160	3,78	0,08	1,86	10,63
	170	2,85	0,06	4,24	8,43
	180	3,29	0,07	0,36	6,82

 Prehidroliza cu soluția de H₂SO₄ 0,5 %, în condiții dinamice, afectează într-o măsură importantă arhitectura peretelui celular, lucru dovedit prin reducerea raportului CR1 de la 1,46 la 0,71, comparativ cu prehidroliza cu soluție 3 % Al₂(SO₄)₃ când acest raport rămâne aproape constant.

Capitolul 4. Prehidroliza materialelor vegetale în condiții statice

4.1. Considerații generale

Luându-se în considerare și această modalitate de realizare a prehidrolizei, în regim static, s-au efectuat experimente privind influența unor factori importanți asupra randamentelor în substanțe reducătoare, cum ar fi agentul de prehidroliză, temperatura, durata de reacție dar și regimul de lucru. Astfel, pentru realizarea studiilor s-a folosit aceeași instalație utilizată și în cazul prehidrolizei în condiții dinamice. Prehidroliza s-a desfășurat la temperaturile de 150, 160, 170 și 180° C, la durate de 105-130 minute. Durata de încălzire a reactorului până la atingerea temperaturii preconizate a fost între 20-40 minute.

4.2. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanțe reducătoare obținute la prehidroliza în condiții statice

Rezultatele obținute la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu cei trei agenți de prehidroliză sunt prezentate în figura 4.1 (a-c), iar la prehidroliza rumegușului de fag cu soluție de H_2SO_4 0,5 % în figura 4.1.d. Astfel, s-au reprezentat randamentele în substanțe reducătoare și valorile de pH ale prehidrolizatorilor funcție de temperatura la care s-a realizat prehidroliza.

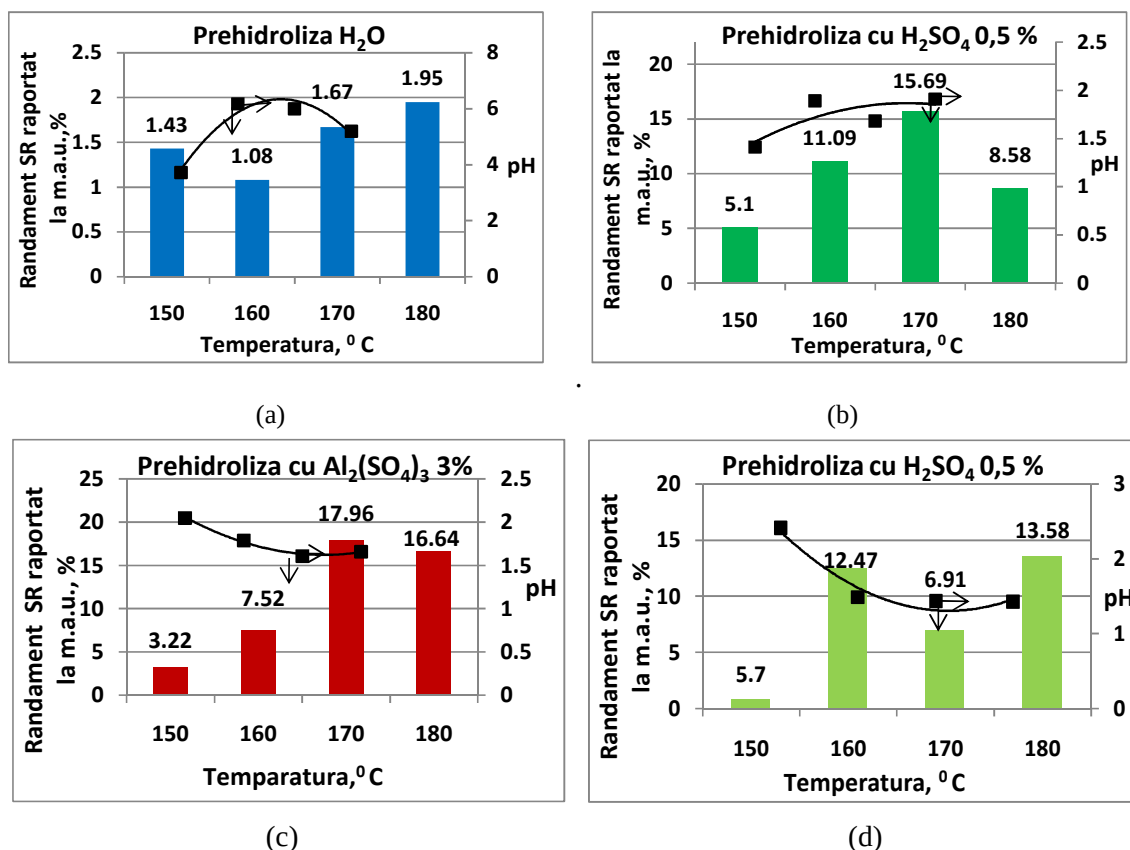


Figura 4.1 Variația randamentului în SR (raportate la m.a.u.) și a pH-ului în funcție de temperatura prehidrolizei tulpinilor de rapiță (a-apă demineralizată, b- H_2SO_4 soluție 0,5 %, c- $Al_2(SO_4)_3$ soluție 3 %) și a rumegușului de fag cu H_2SO_4 soluție 0,5 % (d)

Prin studiul prehidrolizei tulpinilor de rapiță cu cei trei agenți de prehidroliză, în condiții statice, se poate concluziona că randamentele în zaharuri pot atinge valori maxime de 42-45 % raportate la hemiceluloze, la temperaturi de 170° C și soluție de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3 %, în schimb pentru prehidroliza rumegușului de fag se atinge un maxim de cca. 22 % față de hemiceluloze, la temperatura de 180° C și soluție de H_2SO_4 0,5 %, motiv pentru care putem considera că, **tulpinile de rapiță prezintă un potențial hidrolitic net superior rumegușului de fag.**

Efectul duratei tratamentului și al temperaturii asupra rezultatelor obținute la prehidroliza în condiții statice a fost urmărit prin factorul de severitate, R_0 și severitatea combinată, CS, valori prezentate în tabelul 4.1 (Căpraru, Pânzariu și colab., 2013).

Tabelul 4.1 Factorul de severitate, R_0 și severitatea combinată, CS caracteristice prehidrolizelor obținute din tulpinile de rapiță

Temperatura											
150° C			160° C			170° C			180° C		
Autohidroliza tulpinilor de rapiță											
Durata, min	R ₀		Durata, min	R ₀		Durata, min	R ₀		Durata, min	R ₀	
130	3856		120	7011		115	13236		120	27207	
Prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție 0,5 % H ₂ SO ₄											
Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS
105	3114	1,08	130	7596	1,99	130	14962	2,50	70	15871	2,29
Prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție 3 % Al ₂ (SO ₄) ₃											
Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS
110	3263	1,46	110	6427	2,02	110	12661	2,49	130	34008	2,87
Prehidroliza rumegușului de fag cu soluție H ₂ SO ₄ 0,5 %											
Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS
110	3263	2,10	110	6427	2,32	110	12661	2,67	115	26073	3,00

Analiza valorilor calculate pentru severitatea combinată și a factorului de severitate indică condițiile optime de prehidroliză la atingerea unui anumit factor de severitate, R_0 de 15000 - 25000 și implicit a unei anumite valori a severității (CS) cuprinsă între 2,5 și 3, dar depășirea acestor domenii evidențiază intervenția reacțiilor secundare cu formarea unor compuși secundari prin degradarea monozaharidelor.

4.3. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanță dizolvată la prehidroliza materialelor vegetale

Prehidrolizatele obținute în urma proceselor de prehidroliză a materialelor vegetale în funcție de natura agentului de prehidroliză au fost analizate și din punctul de vedere al substanței uscate. Substanța uscată din prehidrolizat este formată din substanțe organice și substanțe anorganice, cantitatea acestora variază în funcție de agentul de prehidroliză, temperatura și durata de reacție. În figura 4.3 (a-d) se prezintă comparativ variația randamentelor în substanță uscată raportate la materialul absolut uscat (m.a.u.) pentru prehidrolizatele obținute în funcție de temperatura de prehidroliză.

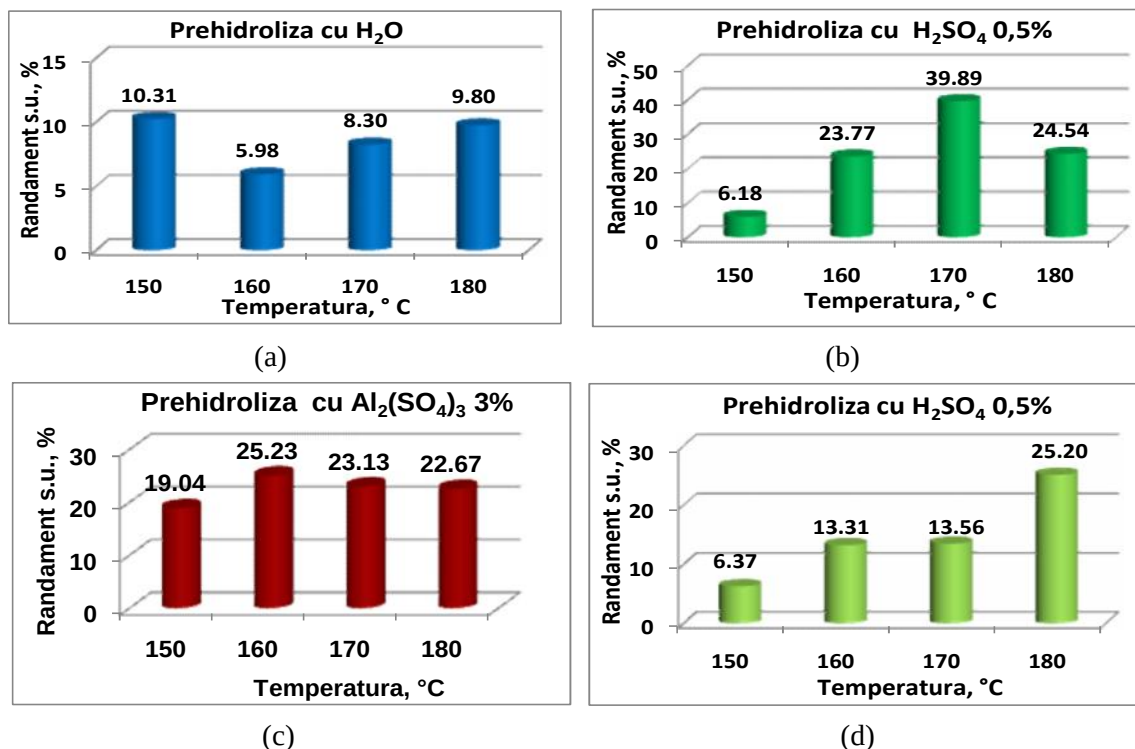


Figura 4.3 Evoluția randamentelor în substanță uscată (raportate la m.a.u.) în funcție de temperatura prehidrolizei tulpinilor de rapiță (a-apă demineralizată, b-H₂SO₄ soluție 0,5 %, c-Al₂(SO₄)₃ soluție 3 %) și a rumegușului de fag cu H₂SO₄ soluție 0,5 % (d)

Din analiza datelor experimentale, se constată că prin utilizarea apei demineralizate la prehidroliza tulpinilor de rapiță, în condiții statice, randamentul în substanță uscată atinge valoarea maximă de 10,3 % la temperatura de 150° C, după care scade la 8,30 % odată cu creșterea temperaturii de prehidroliză la 170° C.

În cazul prehidrolizei tulpinilor de rapiță cu soluției 0,5 % H₂SO₄, conținutul în substanță uscată din prehidrolizate variază între 6,2 % (150° C) și 40 % (170° C), în schimb prin utilizarea soluției 3 % de Al₂(SO₄)₃ cantitatea de substanță trecută în soluție rămâne aproape constantă în cazul celor patru temperaturi de lucru, variind între 19 % - 25 %.

Pentru prehidroliza rumegușului de fag cu soluție de acid sulfuric 0,5 % randamentele în substanță uscată cresc odată cu mărirea temperaturii între 6 % (150° C) și 25 % (180° C).

4.4. Caracterizarea spectrală a prehidrolizatelor prin spectroscopie UV-Vis și de fluorescență

La prehidrolizatele din tulpinile de rapiță obținute prin prehidroliza cu apă demineralizată și cele obținute cu soluție de 0,5 % acid sulfuric se întâlnesc absorbții UV-Vis în jurul valorii de 280 nm caracteristice structurilor aromatice substituie sau nesubstituie, precum și furfuralului și hidroximetilfurfuralului. O caracteristică aparte se întâlnește la prehidrolizatele obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție 3 % sulfat de aluminiu, spectrele de absorbție UV-Vis prezentând trei picuri, așa după cum se poate observa și din figura 4.4 (Căpraru, Pânzariu și colab., 2013).

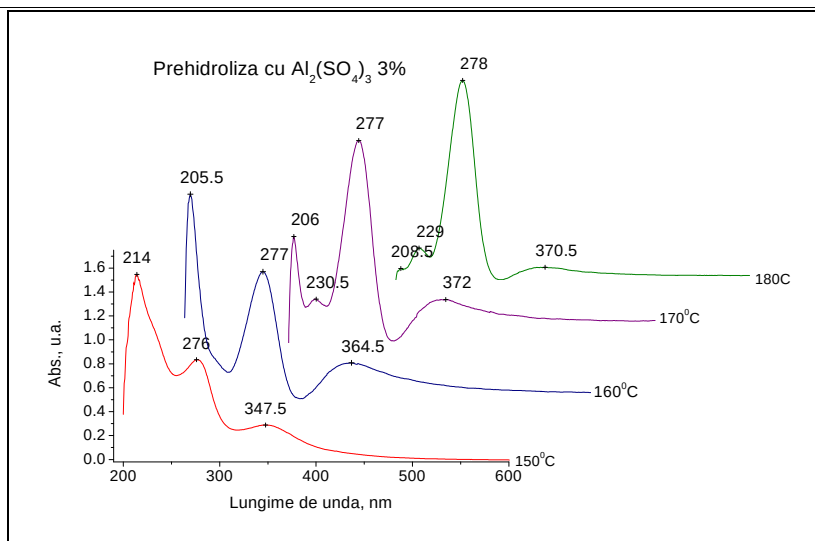


Figura 4.4 Spectrele UV-Vis ale prehidrolizatelor din tulpini de rapiță obținute prin prehidroliza cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3 %

Prezența celor trei picuri în spectrele de absorbție UV-Vis ale prehidrolizatelor obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție de sulfat de aluminiu 3 %, indică o compoziție complexă a prehidrolizatelor, complexitate care se manifestă mai pregnant la temperaturi din ce în ce mai mari, 170° C și 180° C, când în spectrele UV-Vis înregistrate apar 4 picuri de absorbție.

4.5. Analiza prehidrolizatelor prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC)

Datorită faptului că, prehidrolizatul este o soluție apoasă ce reunește diferiți compuși chimici: monozaharide, oligozaharide, furfural și derivații săi, acid acetic, acid formic, compuși fenolici etc., pentru identificarea și determinarea acestor compuși din prehidrolizatele obținute prin prehidroliză s-a recurs la analiza prin cromatografia în fază lichidă HPLC. Astfel, fracțiunile lichide rezultate prin autohidroliza materialelor vegetale au fost analizate în vederea determinării zaharurilor, utilizând o coloană Supelcogel C611. Conținutul relativ al componentelor zaharice din prehidrolizate a fost stabilit cu ajutorul curbelor etalon după metoda prezentată în partea experimentală.

Cantitatea produșilor de degradare este influențată de temperatura și durata procesului dar și de procedeul de conversie hidrolitică a materialelor vegetale. Prehidrolizatele obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție 0,5 % H_2SO_4 au fost analizate prin HPLC pe o coloană Hamilton, PRP-X300, în vederea identificării compușilor de degradare. Se poate constata, prezența hidroximetilfurfural (HMF) și furfural în cazul prehidrolizatului obținut la temperaturi mai mari de 160° C, iar prezența acizilor se poate observa la toate temperaturile utilizate în cazul conversiei hidrolitice a tulpinilor de rapiță cu soluție 0,5 % H_2SO_4 . Prin creșterea temperaturii de prehidroliză de la 150° C la 180° C se remarcă o creștere aproape liniară a conținutului în furfural din prehidrolizate.

4.6. Caracterizarea celoligninelor prin spectroscopie FTIR

Din spectrele FTIR ale celoligninelor obținute prin cele trei tipuri de procedee hidrolitice, în regim static: autohidroliza, prehidroliza cu soluție 0,5 % H_2SO_4 , prehidroliza cu $Al_2(SO_4)_3$ soluție 3 % a tulpinilor de rapiță s-a calculat indicii de cristalinitate, valorile obținute fiind prezentate în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Parametrii calculați din spectrele FTIR ale celoligninelor obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță în condiții statice

Proba	Temperatura, ° C	Raportul ariilor			
		CR1 A(1420)/ A(890)	CR2 A(1370)/ A(2900)	C / L A(1060)/ A(1510)	L/Pz A(1510)/ (890)
- tulpini de rapiță	Inițială	0,69	0,17	1,74	1,62
- celolignină din tulpini de rapiță obținută prin prehidroliza cu H_2O	150	1,08	0,11	0,40	4,00
	160	3,81	0,39	1,32	5,81
	170	0,70	0,16	0,38	3,46
	180	1,01	0,38	0,61	3,97
- celolignină din tulpini de rapiță obținută prin prehidroliza cu soluție 0,5 % H_2SO_4	150	0,57	0,03	6,16	1,38
	160	1,42	0,08	4,78	2,73
	170	0,34	0,06	3,99	3,55
	180	0,38	0,07	4,35	2,40
- celolignină din tulpini de rapiță obținută prin prehidroliza cu soluție $Al_2(SO_4)_3$ soluție 3%	150	1,30	0,01	5,40	2,18
	160	0,35	0,03	10,54	2,74
	170	0,19	0,04	10,02	2,84
	180	0,31	0,08	8,44	7,26

Tabelul 4.9. Parametrii calculați din spectrele FTIR ale celoligninelor obținute prin prehidroliza rumegusului de fag în condiții statice

Proba	Temperatura, ° C	Raportul ariilor			
		CR1 A(1420)/ A(890)	CR2 A(1370)/ A(2900)	C / L A(1060)/ A(1510)	L/Pz A(1510)/ (890)
- celolignină din tulpini de rapiță obținută prin prehidroliza cu soluție 0,5 % H_2SO_4	150	1,70	0,33	0,37	4,32
	160	1,88	1,19	0,41	6,15
	170	1,50	0,67	0,34	5,75
	180	0,77	0,46	0,40	7,82

 Din analiza datelor prezentate în tabelul 4.8 se poate observa că, prehidroliza cu soluția 3% de $Al_2(SO_4)_3$, în condiții statice, afectează într-o măsură importantă arhitectura peretelui celular, lucru dovedit prin creșterea raportului celuloză (C) / lignină (L) de la 5,40 la 10,54, comparativ cu prehidroliza cu soluție de H_2SO_4 când acest raport rămâne aproape constant.

Capitolul 5. Prehidroliza materialelor vegetale la presiune moderată

5.1. Considerații generale

În vederea obținerii de randamente cât mai ridicate în substanțe reducătoare totale s-au realizat tratamente hidrolitice asupra celor două materialelor vegetale (tulpini de rapiță și rumeguș de fag) în condiții de presiune moderată de 200 atm, respectiv 400 atm. Scopul acestui pretratament a fost de a crește viteza de difuzie a agenților de prehidroliză în structura materialului vegetal, etapă limitativă de viteză. Deoarece în condiții dinamice cât și statice, cele mai bune randamente în SR s-au obținut în cazul utilizării ca agent de prehidroliză soluția de 0,5 % acid sulfuric, în cazul experimentelor la presiune moderată s-a optat pentru utilizarea acestui agent de prehidroliză.

5.2. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanțe reducătoare

Randamentele în substanțe reducătoare totale (SR) raportate la m.a.u și valorile pH-ului prehidrolizatelor sunt prezentate în figurile 5.1 și 5.2.

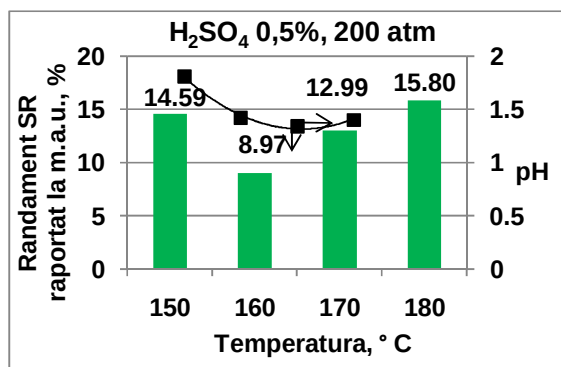


Figura 5.1 Variația randamentului în SR (raportate la m.a.u.) și a pH-ului în funcție de temperatura prehidrolizei tulpinilor de rapiță

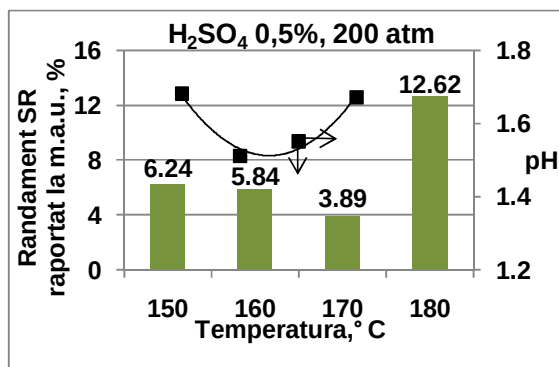


Figura 5.2 Variația randamentului în SR (raportate la m.a.u.) și a pH-ului în funcție de temperatura prehidrolizei rumegușului de fag

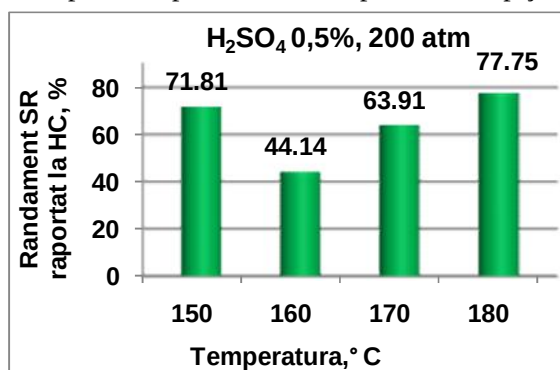


Figura 5.3 Variația randamentului în SR (raportate la HC) la prehidroliza tulpinilor de rapiță

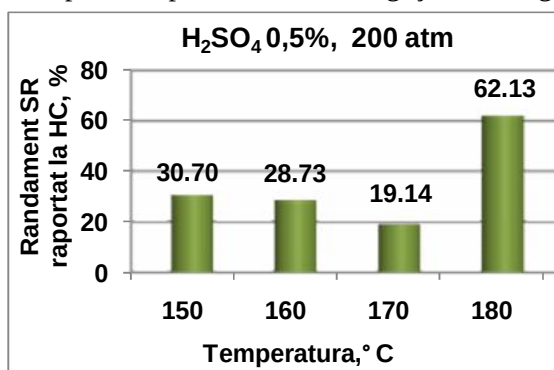


Figura 5.4 Variația randamentului în SR (raportate la HC) la prehidroliza rumegușului de fag

Pentru ambele materiale vegetale luate în studiu, la temperatura de 150° C se obțin randamente de cca. 70 % SR (raportate la hemiceluloze) la prehidroliza tulpinilor de rapiță și cca. 30 % SR (raportate la hemiceluloze) în cazul prehidrolizei rumegușului de fag, la presiune moderată. Aceste valori sunt net superioare celor obținute în condiții statice (40 % la prehidroliza tulpinilor de rapiță și 20 % la prehidroliza rumegușului de fag), utilizând o soluție de H₂SO₄ 0,5 % drept agent de prehidroliză.

Efectele prehidrolizei materialelor vegetale, în condiții de presiune moderată au fost estimate prin factorul de severitate și severitatea combinată, calculate din timpul de staționare și temperatura de reacție. Valorile factorului de severitate și a severității combinate caracteristice prehidrolizei la presiune moderată pentru cele două materiale vegetale sunt redată în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1 Factorul de severitate (R₀) și severitatea combinată (CS) caracteristice prehidrolizei la presiune moderată

Temperatura											
Prehidroliza cu soluție H ₂ SO ₄ 0,5 % - tulpini de rapiță											
150° C			160° C			170° C			180° C		
Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS
105	3114	1,89	130	7596	1,97	110	12661	2,41	120	27207	2,81
Prehidroliza cu soluție H ₂ SO ₄ 0,5 % - rumeguș de fag											
Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS	Durata, min	R ₀	CS
110	3263	2,21	110	6427	2,30	110	12661	2,55	115	26073	2,75

5.3. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanță uscată

În figurile 5.5 - 5.6 este redată evoluția randamentelor în substanță uscată (s.u.) pentru prehidrolizate obținute prin prehidroliza la presiune moderată a materialelor vegetale.

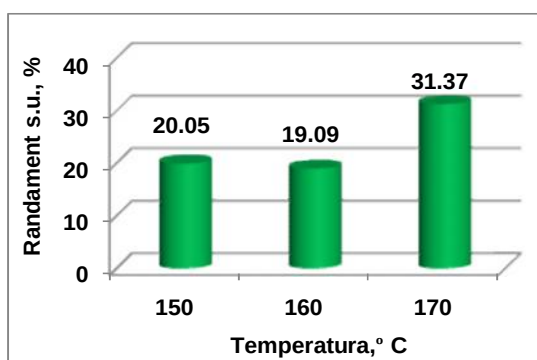


Figura 5.5 Evoluția randamentelor în s.u. (raportate la m.a.u.) în funcție de temperatura prehidrolizei tulpinilor de rapiță (p = 200 atm)

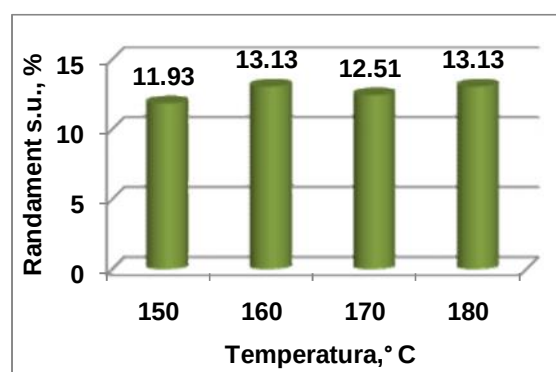


Figura 5.6 Evoluția randamentelor în s.u. (raportate la m.a.u.) în funcție de temperatura prehidrolizei rumegușului de fag (p = 200 atm)

La presiune moderată, conținutul în substanță uscată raportat la materialul absolut uscat crește odată cu mărirea temperaturii de la 20 % (150° C) până la 31 % (170° C) în cazul

prehidrolizei tulpinilor de rapiță cu soluție H_2SO_4 0,5 % și rămâne aproape constant între 12 % și 13 % pentru prehidroliza rumegușului de fag.

5.5. Analiza prehidrolizatorilor prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC)

Compoziția complexă a prehidrolizatului a fost pusă în evidență prin cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC), tehnică analitică de separare a compușilor prezenți în prehidrolizatele obținute la presiune moderată.

La temperatura de 180° C în ambele cazuri, tulpini de rapiță și rumeguș de fag se poate observa un prehidrolizat ce are în compoziție un număr mai mic de zaharuri față de prehidrolizatul obținut la temperaturi mai mici. Totuși se poate remarca că prehidrolizatul are o compoziție diferită în funcție de materia primă utilizată în procesul de prehidroliză.

Fracțiunile separate din prehidrolizate obținute prin prehidroliza la presiune moderată sunt mult mai numeroase decât în cazul prehidrolizei în condiții statice. Principalele zaharuri puse în evidență prin HPLC sunt: glucoza, xiloza și arabinoza dar și resturi de oligozaharide.

5.6. Analiza celoligninelor prin spectroscopie FTIR

Compoziția și natura grupelor funcționale ale celoligninelor rezultate în urma proceselor de prehidroliză la presiune moderată au fost puse în evidență prin spectroscopia FTIR, astfel s-au înregistrat spectrele pentru materialele vegetale luate în studiu și reziduurile solide după pretratarea în condiții de presiune moderată cu soluție de acid sulfuric 0,5 %, în funcție de temperatură.

Odată cu creșterea temperaturii are loc o hidroliză importantă a polizaharidelor prin scăderea conținutului de polizaharide din celolignină, lucru remarcat și prin scăderea raportului lignina / polizaharide. Astfel, prin creșterea temperaturii cantități importante de polizaharide trec în soluție, fapt evidențiat prin scăderea raportului lignină / polizaharide de la 7,38 la 2,51.

Din analiza parametrilor calculați din spectrele FTIR ale celoligninelor obținute prin prehidroliza rumegușului de fag la presiune moderată se constată că valoarea raportului celuloză (C) / lignină (L) rămâne aproximativ constant la orice temperatură de lucru, în schimb raportul lignină (L)/polizaharide (Pz) crește odată cu creșterea temperaturii datorită trecerii polizaharidelor ușor hidrolizabile în soluție.

Capitolul 6. Analiza comparativă a procedeeleor de prehidroliză

6.1. Considerații generale

În procesele de prehidroliză se preferă o valorificare complexă și integrală a componentilor chimici a materialelor vegetale: polizaharidele în direcția obținerii glucozei și mai departe a bioetanolului și lignina ca sursă de compuși aromatici cu valoare adăugată. Pentru a se

evalua potențialul hidrolitic al celor două materiale vegetale (tulpini de rapiță și rumeguș de fag) s-au realizat prehidrolize în trei regimuri: dinamice, statice și la presiune moderată. Astfel, s-a efectuat o analiză comparativă a proceselor de prehidroliză în funcție de regimul aplicat, temperatura și durata procesului.

6.2. Influența temperaturii asupra randamentului în substanțe reducătoare

Datele experimentale obținute la autohidroliză, la prehidroliza cu catalizatori acizi și prehidroliza cu săruri a tulpinilor de rapiță sunt redată în figurile 6.1 (a-c). Aceste date sunt prezentate comparativ, sub formă de histograme și indică influența naturii și adaosului de catalizator asupra randamentelor în substanțe reducătoare totale din prehidrolizate, în funcție de temperatură și regimul de prehidroliză aplicat.

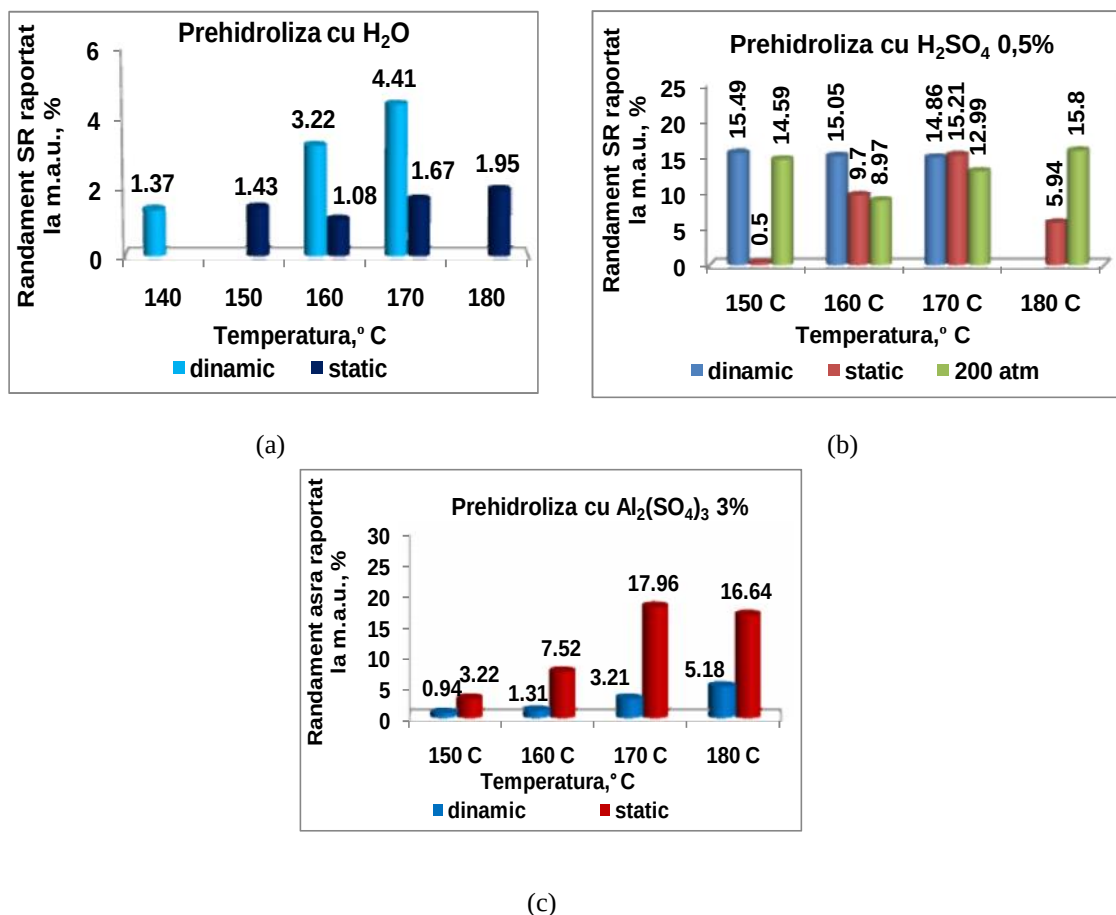


Figura 6.1. Evoluția randamentelor în SR (raportate la m.a.u.) în prehidrolizate din tulpini de rapiță (a) H_2O , (b) H_2SO_4 0,5 %, (c) $Al_2(SO_4)_3$ 3 %

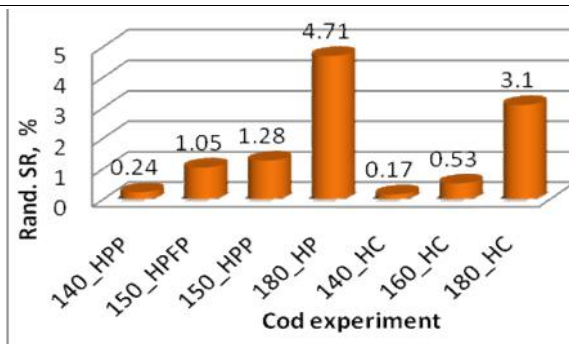


Fig.6.5. Randamentelor în SR (raportate la m.a.u) ale prehidrolizatorilor din rumeguș de fag obținute prin autohidroliză în condiții dinamice și statice

✚ În **regim dinamic**, la autohidroliza tulpinilor de rapiță randamentele în substanțe reducătoare pot atinge valori de max. 11 % zaharuri raportate la conținutul de hemiceluloze, ceea ce impune utilizarea unui catalizator specific.

✚ În **regim static**, la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție 3 % de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, se pot atinge valori maxime de 44 % ale randamentelor în zaharuri raportate la hemiceluloze, pentru temperaturi de 170° C, în schimb pentru prehidroliza rumegușului de fag se atinge un maxim de cca. 40 % față de hemiceluloze, la temperatura de 180° C și soluției de H_2SO_4 0,5 %, drept agent de prehidroliză.

✚ La **presiune moderată**, pentru ambele materiale vegetale luate în studiu, la temperatura de 150° C se obțin randamente de cca. 70 % SR (raportate la hemiceluloze) la prehidroliza tulpinilor de rapiță și cca. 30 % SR (raportate la hemiceluloze) în cazul prehidrolizei rumegușului de fag.

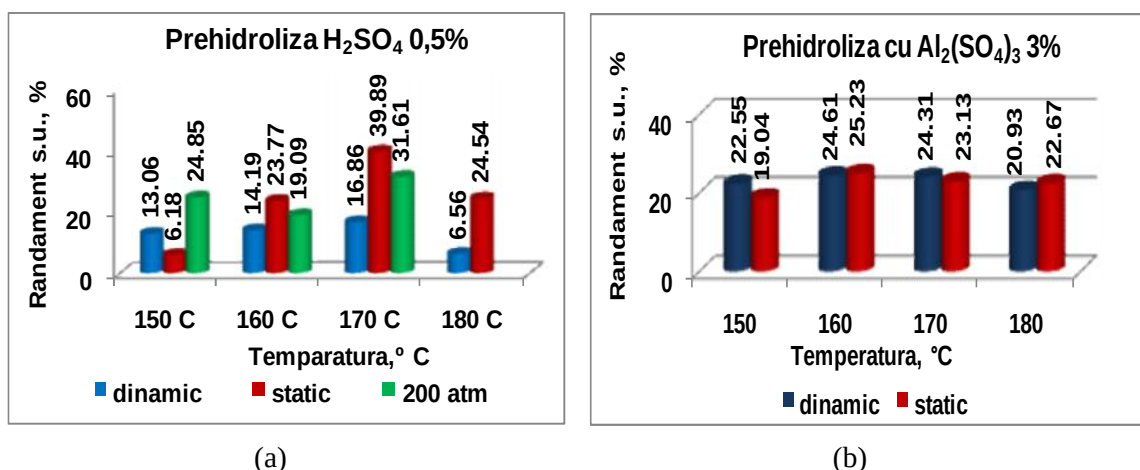


Figura 6.3. Randamentele în substanță uscată obținute la prehidroliza tulpinilor de rapiță în funcție de regimul aplicat și natura agentului de prehidroliză

✚ Randamentele în substanță uscată la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu H_2SO_4 0,5 % în **regim dinamic**, variază între 5,2 % (temperatura de 180° C) și 16,8 % (temperatura de 170° C). În schimb la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ soluție 3 % în condiții dinamice, la temperatură constantă (160° C) conținutul în substanță uscată scade odată cu creșterea duratei de la 7,3 % (75 minute) la 1,9 % (140 minute).

✚ În condiții statice, se constată că prin utilizarea apei demineralizate la prehidroliza tulpinilor de rapiță, randamentul în substanță uscată atinge valoarea maximă de 10,3 % la temperatura de 150° C, după care scade la 8,30 % odată cu creșterea temperaturii de prehidroliză la 170° C.

✚ La presiune moderată, conținutul în substanță uscată raportat la materialul absolut uscat crește odată cu mărirea temperaturii de la 20 % (150° C) până la 31 % (170° C) în cazul prehidrolizei tulpinilor de rapiță cu soluție H₂SO₄ 0,5 % și rămâne aproape constant între 12 % și 13 % pentru prehidroliza rumegușului de fag.

6.4. Analiza prehidrolizatorilor prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC)

Din analiza cromatogramelor obținute se remarcă faptul că, în funcție de regimul de hidroliză (pentozeic, hexozeic, dinamic, static, cu apă sub presiune), natura zaharurilor identificate diferă de la caz la caz. Astfel, hemicelulozele sunt eliminate din materialul vegetal și vor trece în soluție sub formă de oligozaharide, monozaharide și ca produse de degradare. Prehidrolizatele pot fi utilizate și pentru obținerea furfuralului pe calea conversiei catalitice a pentozeanelor din materiile prime vegetale.

✚ Din analiza cromatogramelor obținute se remarcă faptul că în prehidrolizate se regăsesc cantități importante de furfural (0,4 μg/mL până la 0,9 μg/mL), alături de cantități mai mici de hidroximetilfurfural și acizi: formic, acetic, vanilic (Pânzariu și Măluțan, 2012a).

6.5. Analiza chimică și caracterizarea celoligninelor

Materialul vegetal supus la tratament hidrolitic suferă modificări fizico-chimice, modificări ce depind de constituția chimică și structura moleculară și supramoleculară a componentelor, de temperatura și durata tratamentului hidrolitic. Astfel, celolignina s-a analizat pentru conținutul de celuloză, lignină, polizaharide ușor hidrolizabile și polizaharide greu hidrolizabile (Pânzariu și Măluțan, 2012b). Metodele utilizate sunt cele descrise la determinarea compoziției chimice a materialului vegetal, prezentate în capitolul 2, subcapitolul 2.5.

Tabelul 6.8. Compoziția chimică a celoligninelor din rumeguș de fag obținute în regim dinamic, static și la presiune moderată

Cod experiment	PUH, %	PGH, %	L, %	C, %
rumeguș de fag	36,28	36,06	21,07	42,65
140_180° C (400 atm)	25,84	29,79	23,86	42,86
140_160_180° C (dinamic)	21,52	16,30	15,91	41,13
150° C (static)	30,68	27,63	21,31	47,63
150° C (400 atm)	19,36	23,94	25,76	44,01
180° C (400 atm)	28,59	25,70	22,36	39,00

✚ Se remarcă o modificare mai mult sau mai puțin importantă a procentelor de polizaharide ușor hidrolizabile și polizaharide greu hidrolizabile în funcție de regimul de hidroliză aplicat și o compoziție constantă în lignină ceea ce denotă o stabilitate a polimerului ligninic față de regimul

hidrolitic aplicat. Conținutul de lignină cel mai ridicat se s-a obținut la autohidroliza cu presiune la temperatura de 150° C. Datorită autohidrolizei, creșterea conținutului de lignină se datorează unei degradări scăzute a componentilor celoligninei. Conținutul de celuloză variază între 39,00 % (autohidroliza cu presiune, la 180° C) – 47,63 % (autohidroliza fără presiune, la 150° C).

Tabelul 6.9 Compoziția chimică a celoligninelor din tulpini de rapiță obținute prin autohidroliză în funcție de temperatură și durata pretratamentului

Temperatura, ° C	C, %	L, %	PUH, %	PGH, %
tulpini de rapiță	42,06	21,53	47,82	35,58
140° C	43,11	19,66	34,28	26,36
160° C	44,40	17,20	36,22	27,96
170° C	58,99	18,27	28,82	25,68

Din tabelul 6.9 se poate observa în ceea ce privește conținutul de celuloză din celolignine o creștere de la 43,11 % la 58,99 % odată cu mărirea temperaturii spre 170° C, ceea ce constituie aproximativ jumătate din greutatea componentilor chimici principali ai materiei prime. În ceea ce privește conținutul de lignină, acesta scade de la 19,66 % spre 17,20 %.

6.6. Analiza celoligninelor prin spectroscopie FTIR

Această tehnică a fost utilizată pentru a vedea modificările la nivelul grupelor funcționale ale celoligninelor. S-au comparat spectrele FTIR ale celoligninelor obținute la aceeași temperatură de lucru (170° C) în prezența aceluiași catalizator (soluție de acid sulfuric 0,5 %) după pretratamentul realizat în condiții statice, dinamice și sub presiune moderată.

Tabelul 6.10 Parametrii calculați din spectrele FTIR ale celoligninelor obținute prin autohidroliza tulpinilor de rapiță

Proba	Temperatura, ° C	Raportul ariilor			
		CR1 A(1420)/ A(890)	CR2 A(1370)/ A(2900)	(C / L) A(1060) / A(1510)	(L / Pz) A(1510)/ A(890)
tulpini de rapiță	inițială	1,44	0,06	7,98	1,82
Autohidroliză dinamic					
celolignină din tulpini de rapiță	140	1,93	0,14	0,74	2,71
	160	1,83	0,19	0,71	2,83
	170	1,88	0,06	0,58	3,00
Autohidroliză static					
celolignină din tulpini de rapiță	150	1,08	0,11	0,40	4,00
	160	3,81	0,39	1,32	5,81
	170	0,70	0,16	0,38	3,46
	180	1,01	0,38	0,61	3,97

Tabelul 6.11 Parametrii calculați din spectrele FTIR ale celoligninelor obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție 0,5 % H₂SO₄

Proba	Temperatura,° C	Raportul ariilor			
		CR1 A(1420)/ A(890)	CR2 A(1370)/ A(2900)	(C / L) A(1060) / A(1510)	(L / Pz) A(1510)/ A(890)
Prehidroliza cu soluție 0,5 % H ₂ SO ₄ – condiții dinamice					
tulpini de rapiță	inițială	1,44	0,06	7,98	1,82
celolignină din tulpini de rapiță	150	1,42	0,17	0,53	2,98
	160	1,52	0,19	0,46	3,67
	170	1,41	0,19	0,45	3,30
	180	0,67	0,06	1,1	2,04
Prehidroliza cu soluție 0,5 % H ₂ SO ₄ – condiții statice					
celolignină din tulpini de rapiță	150	0,82	0,03	0,41	1,66
	160	1,23	0,05	0,38	3,25
	170	1,38	-	0,40	4,35
	180	1,08	-	0,38	2,92
Prehidroliza cu soluție 0,5 % H ₂ SO ₄ - presiune moderată (200 atm)					
celolignină din tulpini de rapiță	150	1,95	0,12	0,81	6,38
	160	1,71	0,11	0,90	5,71
	170	1,19	0,11	0,61	2,47
	180	0,76	0,08	1,40	0,88

Tabelul 6.12 Parametrii calculați din spectrele FTIR ale celoligninelor obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție 3 % Al₂(SO₄)₃

Proba	Temperatura, ° C	Raportul ariilor			
		CR1 A(1420)/ A(890)	CR2 A(1370)/ A(2900)	(C / L) A(1060) / A(1510)	(L / Pz) A(1510)/ A(890)
Prehidroliza cu soluție 3 % Al ₂ (SO ₄) ₃ – condiții dinamice					
tulpini de rapiță	inițială	1,44	0,06	7,98	1,82
celolignină din tulpini de rapiță	150	0,84	0,13	0,81	1,37
	160	1,09	0,05	0,49	2,19
	170	0,70	0,02	0,62	2,08
	180	0,81	0,02	0,48	2,74
Prehidroliza cu soluție 3 % Al ₂ (SO ₄) ₃ – condiții statice					
celolignină din tulpini de rapiță	150	1,20	0,01	0,42	2,96
	160	1,26	0,01	0,24	2,96
	170	1,21	0,01	4,97	3,36
	180	1,38	0,01	7,38	5,52

Tabelul 6.13 Parametrii calculați din spectrele FTIR ale celoligninelor obținute prin prehidroliza rumegușului de fag

Proba	Temperatura, °C	Raportul ariilor			
		CR1 A(1420)/ A(890)	CR2 A(1370)/ A(2900)	C/L A(1060)/ A(1510)	L/Pz A(1510)/ A(890)
rumeguș fag	inițială	0,13	0,07	2,64	2,05
Prehidroliza cu soluție 0,5 % H₂SO₄ – condiții dinamice					
celolignină din rumeguș de fag	150	1,95	0,13	0,58	3,84
	160	3,78	0,08	1,86	10,63
	170	2,85	0,06	4,24	8,43
	180	3,29	0,07	0,36	6,82
Prehidroliza cu soluție 0,5 % H₂SO₄ – condiții statice					
celolignină din rumeguș de fag	150	1,70	0,33	0,37	4,32
	160	1,88	1,19	0,41	6,15
	170	1,50	0,67	0,34	5,75
	180	0,77	0,46	0,40	7,82
Prehidroliza cu soluție 0,5 % H₂SO₄ - presiune moderată (200 atm)					
celolignină din rumeguș de fag	150	1,80	1,66	0,40	5,38
	160	1,69	3,12	0,35	5,08
	170	1,72	1,19	0,44	5,08
	180	2,28	0,60	0,54	7,37

Capitolul 7. Utilizarea lichidelor ionice în solubilizarea materialelor vegetale

7.1. Considerații generale

Având caracter de noutate, în cadrul tezei de doctorat s-au folosit și lichide ionice pentru destructurarea materialelor vegetale, ce au permis lucrul la temperaturi mai reduse comparativ cu celelalte metode. Folosirea acestor solvenți s-a datorat și faptului că materialele vegetale au o structură foarte complexă și de aceea necesită noi tehnologii chimice pentru prelucrarea lor, deci de noi sisteme de solvenți pentru separarea componentelor săi (Cazacu și Totolin, 2010).

În acest capitol s-a investigat efectul lichidelor ionice (acetat de 1-etil-3-metil imidazoliu - IL1, clorură de 1-butil-3-metil imidazoliu - IL2, clorură de 1-etil-2,3-dimetil imidazoliu - IL3 și bromură de 3-(2-metoxi-2-oxoetil)-1-(3-metoxi-3-oxopropil)-imidazoliu-IL4 (compus sintetizat în laboratoarele de chimie organică, Facultatea de Chimie, Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iasi) asupra tulpinilor de rapiță iar ca substrat martor s-a utilizat celuloza microcristalină Avicel.

7.2. Influența temperaturii asupra randamentelor în substanțe reducătoare obținute prin solubilizarea celoligninelor cu lichide ionice

În vederea stabilirii potențialului hidrolitic asupra randamentelor în substanțe reducătoare, s-au realizat tratamente de solubilizare a celulozei pure, *Avicel* utilizând lichide ionice. Scopul pretratatamentului este acela de a crește randamentele în zaharuri.

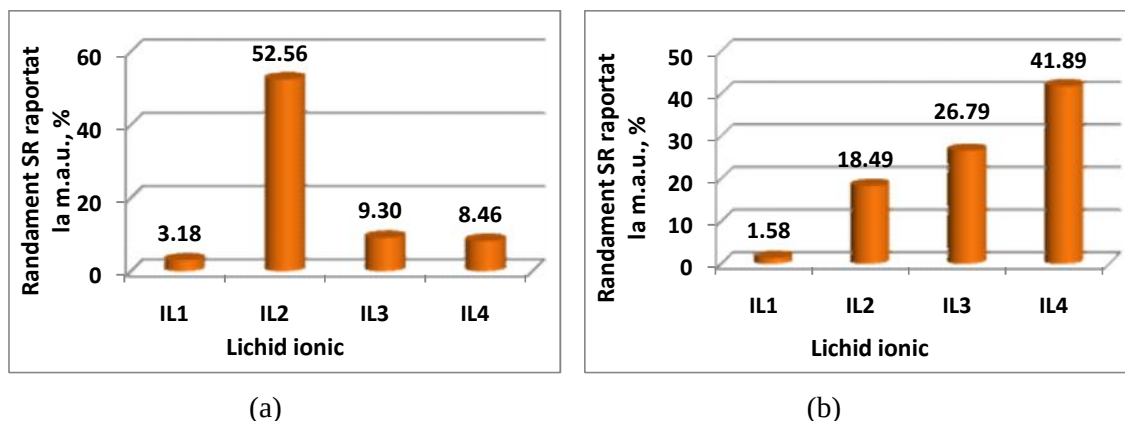


Figura 7.1. Variația randamentelor în SR (raportate la m.a.u.) prin tratarea lichidelor ionice cu (a) celuloza *Avicel*, (b) tulpini de rapiță

Tabelul 7.1. Randamentele în substanțe reducătoare obținute prin tratarea cu lichide ionice

Probe	Randament SR (raportat m.a.u.) după prehidroliză cu soluție 0,5 % H ₂ SO ₄ , %	Randament SR (raportat m.a.u.) după tratarea cu lichide ionice (IL2), %	Randament SR (raportat m.a.u.) după tratarea cu lichide ionice (IL3), %
CL H ₂ SO ₄ 0,5%, 170° C, dinamic	14,86	24,04	11,35
CL H ₂ SO ₄ 0,5%, 170° C, static	15,69	24,06	9,53
CL Al ₂ (SO ₄) ₃ 3%, 170° C, dinamic	3,21	26,01	6,98
CL Al ₂ (SO ₄) ₃ 3%, 170° C, static	17,96	19,37	7,74
CL H ₂ O, 170° C, dinamic	4,41	-	9,86
CL H ₂ O 170° C, static	1,67	25,61	18,82
Tulpini de rapiță	-	26,79	18,49
Celuloză <i>Avicel</i>	-	9,30	52,56

7.4. Analiza prehidrolizatelor prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC). Analiza zaharurilor

Analizele la HPLC s-au concentrat asupra glucozei, aceasta fiind monomerul pentru celuloză. Cromatogramele obținute prin tratarea cu lichide ionice în toate cazurile pun în evidență faptul că în zaharuri se găsește doar glucoza ca principal component, ceea ce demonstrează că lichidele ionice acționează asupra celulozei din tulpinile de rapiță sau din celolignine, lucru demonstrat și prin analiza prehidrolizatelor din celuloză *Avicel*.

7.5. Caracterizarea celoligninelor prin spectroscopie FTIR

Din spectrele FTIR ale celoligninelor din tulpini de rapiță obținute prin prehidroliză cu H_2SO_4 0,5 %, sulfat de aluminiu 3 % și apă demineralizată s-a calculat indicele de cristalinitate ca fiind raportul ariilor picurilor la $1370/2900\text{ cm}^{-1}$ și $1420/899\text{ cm}^{-1}$, precum și raportul polizaharide / lignină ($1060/1510\text{ cm}^{-1}$) și energia legăturilor de hidrogen, rezultatele au fost redate în tabelul 3.4.

Tabelul 7.5. Indicele de cristalinitate utilizând spectroscopia FTIR

Proba	Pz /L A(1060)/ A(1510)	CR 1 A(1370)/ A(2900)	CR 2 A(1420) / A(899)	Energia legăturilor de hidrogen, Kcal
celuloză <i>Avicel</i>		0,11	1,45	5,20
tulpini de rapiță	2,10	0,07	1,61	3,84
tulpini de rapiță și IL4		0,04	0,83	5,03
IL2 și celolignina obținută prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3%, 170°C , în condiții dinamice	2,63	1,83	0,16	3,91
IL2 și celolignina obținută prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3 %, 170°C , în condiții statice	3,21	1,70	0,14	3,81
IL2 și celolignina obținută prin prehidroliza tulpinilor de rapita cu H_2SO_4 0,5 %, 170°C , în condiții dinamice	4,00	4,22	0,26	3,88
IL2 și celolignina obținută prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție H_2SO_4 0,5 %, 170°C , în condiții statice	8,33	1,32	0,04	3,91
IL2 și celolignina obținută prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu H_2O , 170°C , în condiții statice	1,44	1,39	0,09	3,78

Plecând de la indicele de cristalinitate, CR2, a tulpinilor de rapiță extrase cu solvent organic (1,61) și comparând indicele de cristalinitate al celoligninelor obținute prin pretratamentul celoligninele obținute prin prehidroliza tulpinilor de rapiță cu H_2SO_4 0,5 %, atât în condiții dinamice cât și statice se poate constata o scădere a valorii indicelui de cristalinitate către valori de 0,09, ceea ce presupune o reducere puternică a procentelor de zone cristaline din celuloză.

Capitolul 8. Concluzii generale

În scopul valorificării integrale a tulpinilor de rapiță, studiul compoziției chimice a tulpinilor de rapiță a precizat natura și proporțiile componentelor chimici principali (celuloză, lignină, hemiceluloze) și componentelor secundari (cenusă, substanțe extractibile).

Celuloza reprezintă 42,06 % din masa tulpinilor de rapiță și este alcătuită, ca și cea din plantele superioare, din resturi de D-glucopiranoză unite 1,4- β -glicozidic. Conținutul de hemiceluloze este de 40,58 % iar conținutul de lignina 21,53 %, lignină care aparține tipului de lignine H-G-S, fiind similară cu lignina din speciile de foioase și plante anuale. Substanțele

extractibile din tulpinile de rapiță sunt în proporție de 2,14 % și sunt reprezentate de ceruri, grăsimi, fitosteroli, hemiceluloze cu masă moleculară mică, amidon, pectine, coloranți, săruri anorganice etc. Conținutul de cenușă, constituit din săruri, atât sub formă de substanțe minerale solubile în apă (carbonați, sulfăți, cloruri, oxalați), cât și insolubile (silicați, fosfați, oxid de calciu, magneziu și mangan, oxid feric) este de 4,87 %.

Compoziția inițială a rumegușului de fag este: 42,65 % celuloză, 21,07 % lignină și 33,42 % hemiceluloze, substanțele extractibile sunt în proporție de 2,03 % și conținutul de cenușă este 0,51 %.

Tulpinile din rapiță au fost supuse unui pretratament hidrolitic utilizând trei solvenți: apa demineralizată, soluție de acid sulfuric 0,5 % și soluție de sulfat de aluminiu 3 %.

Comportarea materialelor vegetale, în special a polizaharidelor în procesul de hidroliză a fost studiată prin trei procedee de hidroliză: procedeul dinamic, procedeul static și la presiune la diferite trepte de temperatură.

Din studiul prehidrolizei tulpinilor de rapiță și a rumegușului de fag rezultă următoarele concluzii:

 **În regim dinamic**, la autohidroliza tulpinilor de rapiță randamentele în substanțe reducătoare pot atinge valori de max. 11 % zaharuri raportate la conținutul de hemiceluloze, ceea ce impune utilizarea unui catalizator specific. Randamentele scăzute obținute în acest caz s-ar datora procentului mare de cenușă din materialul vegetal care joacă un rol important în dezactivarea catalizatorului, fapt constatat și prin variația pH-ului prehidrolizatului în limitele 4 - 4,5, insuficient pentru o profunzime de hidroliză importantă.

 Prin utilizarea soluției de H_2SO_4 0,5 % la prehidroliza tulpinilor de rapiță randamentele în zaharuri ating valori maxime de 42 - 45 % raportate la hemiceluloze, la temperaturi de 150-160° C, în schimb pentru prehidroliza rumegușului de fag se atinge un maxim de cca. 22 % față de hemiceluloze, la temperatura de 180° C.

 **În regim static**, la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu soluție 3 % de $Al_2(SO_4)_3$, se pot atinge valori maxime de 44 % ale randamentelor în zaharuri raportate la hemiceluloze, pentru temperaturi de 170° C, în schimb pentru prehidroliza rumegușului de fag se atinge un maxim de cca. 40 % față de hemiceluloze, la temperatura de 180° C și soluției de H_2SO_4 0,5 %, drept agent de prehidroliză

 **La presiune moderată**, pentru ambele materiale vegetale luate în studiu, la temperatura de 150° C se obțin randamente de cca. 70 % SR (raportate la hemiceluloze) la prehidroliza tulpinilor de rapiță și cca. 30 % SR (raportate la hemiceluloze) în cazul prehidrolizei rumegușului de fag. Aceste valori sunt net superioare celor obținute în condiții statice utilizând soluția de H_2SO_4 0,5 % la prehidroliza tulpinilor de rapiță și inferioare randamentelor obținute în cazul prehidrolizei rumegușului de fag.

 La prehidroliza tulpinilor de rapiță la presiune moderată pot fi trecute în soluție cca. 77% din hemicelulozele inițiale, în regim static și dinamic 42-25%, valori net superioare randamentelor obținute în cazul prehidrolizei rumegușului de fag, motiv pentru care putem considera că, **tulpinile de rapiță prezintă un potențial hidrolitic net superior rumegușului de fag.**

 Randamentele în substanță uscată la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu H_2SO_4 0,5 % în **regim dinamic**, variază între 5,2 % (temperatura de 180° C) și 16,8 % (temperatura de 170° C). În

schimb la prehidroliza tulpinilor de rapiță cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ soluție 3 % în condiții dinamice, la temperatură constantă (160° C) conținutul în substanță uscată scade odată cu creșterea duratei de la 7,3 % (75 minute) la 1,9 % (140 minute).

✚ În condiții statice, se constată că prin utilizarea apei demineralizate la prehidroliza tulpinilor de rapiță, randamentul în substanță uscată atinge valoarea maximă de 10,3 % la temperatura de 150° C, după care scade la 8,30 % odată cu creșterea temperaturii de prehidroliză la 170° C.

✚ În cazul prehidrolizei tulpinilor de rapiță cu soluție 0,5 % H_2SO_4 , conținutul în substanță uscată din prehidrolizate variază între 6,2 % (150° C) și 40 % (170° C). În schimb prin utilizarea soluției 3 % de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ cantitatea de substanță trecută în soluție rămâne aproape constantă în cazul celor patru temperaturi de lucru, variind între 19 % - 25 %.

✚ Pentru prehidroliza rumegușului de fag cu soluție de acid sulfuric 0,5 % randamentele în substanță uscată cresc odată cu mărirea temperaturii între 6 % (150° C) și 25 % (180° C).

✚ La presiune moderată, conținutul în substanță uscată raportat la materialul absolut uscat crește odată cu mărirea temperaturii de la 20 % (150° C) până la 31 % (170° C) în cazul prehidrolizei tulpinilor de rapiță cu soluție H_2SO_4 0,5 % și rămâne aproape constant între 12 % și 13 % pentru prehidroliza rumegușului de fag.

✚ Aceste evoluții ale randamentelor în substanță uscată, în cele trei regimuri de prehidroliză, sunt în corelație cu valorile de pH ale prehidrolizatelor și reflectă pe de o parte trecerea în soluție a unor fracțiuni de lignină cu masă moleculară mică (în cazul soluției de acid sulfuric), dar și formarea oligomerilor și a produselor de condensare dintre lignină și produsele de descompunere a zaharurilor (furfurol, hidroxitmetilfurfurol).

✚ Valorilor calculate pentru severitatea combinată (CS) în cazul prehidrolizei cu soluție 0,5 % H_2SO_4 în regim dinamic demonstrează suplimentar faptul că, tulpinile de rapiță pot fi mai ușor hidrolizate (CS = 2,1 - 2,7) în comparație cu rumegușul de fag (CS = 2,7 - 3,2) când se obțin randamente maxime în zaharuri.

✚ În condiții statice, valorilor calculate pentru severitatea combinată (CS) și a factorului de severitate R_0 indică condițiile optime de prehidroliză la atingerea unui anumit factor de severitate, R_0 de 15000 - 25000 și implicit a unei anumite valori a severității (CS) cuprinsă între 2,5 și 3, dar depășirea acestor domenii evidențiază intervenția reacțiilor secundare cu formarea unor compuși secundari prin degradarea monozaharidelor.

✚ Similar cu rezultatele obținute la prehidroliza în condiții dinamice și statice, și la prehidroliza la presiune moderată cele mai bune randamente se obțin atunci când severitatea combinată variază între 2,2 - 2,5.

✚ Severitatea combinată constituie un criteriu important în alegerea condițiilor optime de realizare a prehidrolizei, indiferent de regimul aplicat și trebuie să fie cuprins între 2,1-2,5 în cazul tulpinilor de rapiță și 2,5 – 3 în cazul rumegușului de fag.

✚ S-au efectuat studii experimentale privind procesele de solubilizare a celulozei din tulpinile de rapiță, a celulozei microcristaline Avicel și a celoligninelor sulfurice ca substrat hidrolitic utilizând lichide ionice.

✚ Dintre cele patru lichide ionice testate, cel mai eficient lichid ionic folosit pentru pretratarea materialului vegetal a fost clorura de 1-butil-3-metil imidazoliu (IL2) în procesul de

solubilizare a celulozei *Avicel*, iar în cazul utilizării tulpinilor de rapită s-a dovedit a fi cel mai eficient IL4.

Bibliografie selectivă

- Agbor V. B., Cicek N., Sparling R., Berlin A., Levin D. B., (2011), Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, 29, 675–685.
- Alvira P., Tomás-Pejó E., Ballesteros M., Negro M. J., (2010), Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresour Technol.*, 101, (13), 4851-4861.
- Binder, J. B., Raines, R. T. (2010), Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass. *PNAS*, 107, (10), 4516-4521.
- Bose S., Armstrong D.W., Petrich J.W., (2010), Enzyme-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquids: A Green approach toward the production of biofuels. *J. Phys. Chem. B.*, 114, 8221-8227.
- Cazacu G., Totolin M.I., Popa V. I., (2010), Lignina, sursă de materii prime și energie. Ed. Pim, Iași, ISBN: 606-520-716-0, 978-606-520-716-5.
- Graenacher C., (1934), Cellulose Solution. US patent 1, 943, 176.
- Gremos S., Zarafeta D., Kekos D., Kolisis F., (2011), Direct enzymatic acylation of cellulose pretreated in BMIMCl ionic liquid. *Bioresource Technology*, 102, (2), 1378-1382.
- Ingram T., Wörmeyer K., Lima J. C. I., Bockemühl V., Antranikian G., Brunner G., Smirnova I., (2011), Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part I: Conversion of rye straw to valuable products. *Bioresource Technology*, 102, 8, 5221-5228.
- Kusch S., Morar M. V., (2009), Integrarea biomasei lignocelulozice în conceptul de producere de energie regenerabila, *ProEnvironment*, 2, 97-102.
- Lee S. H., Doherty T. V., Linhard R. J., Dordick J. S., (2009), Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering* 102, 1368–1376.
- Li C., Knierim B., Manisseri C., Arora R., Scheller H. V., Manfred A., Vogel K. P., Simmons B. A., Sing, S., (2010), Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: Biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification. *Bioresour. Technol.*, 101, 4900-4906.
- Liu C., Wyman C. E., (2003), The Effect of Flow Rate of Compressed Hot Water on Xylan, Lignin, and Total Mass Removal from Corn Stover. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 5409-5416.
- Liu C., Wyman C. E., (2004), Impact of Fluid velocity on hot water only pretreatment of corn stover in a flowthrough reactor. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 113-116, 977-987.
- Maki-Arvela P., Anugwom I., Virtanen P., Sjöholm R., Mikkola J. P., (2010), Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids – A review. *Industrial Crops and Products*, 32, 3, 175–201
- Măluțan T., (2008), Valorificarea complexă a biomasei. Ed. Performantica Institutul National de Inventica, Iași, ISBN: 978-973-730-473-5.
- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D., (2010), Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373, 1-56.

- Pânzariu A. E.**, Măluțan T., (2012a), The flowthrough acid hydrolysis of rapeessed stalks. Environmental Engineering and Management Journal, 11, (12), 2313-2318.
- Pânzariu A. E.**, Măluțan T., (2012b), Analysis of the Cellolignins Obtained from Hydrolytical Conversion of Vegetal Materials, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică, Tomul LVIII (LXII), Fasc. 2, 173-181.
- Căpraru A. M., **Pânzariu A. E.**, Măluțan T., (2013), Chemical and spectral characterization of prehydrolysates obtained by vegetal biomass hydrolysis, Lucrări Științifice, vol. 56, nr. 1, Seria Horticultură, Editura "Ion Ionescu de la Brad" Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară "Ion Ionescu de la Brad", Iași, (online), ISSN 2069-8275, sub tipar.
- Rojas-Escudero E., Alarcon-Jimenez A. L., Elizalde-Galvan P., Rojo-Callejas F., (2005), Optimization of carbohzdrate silylation for gas chromatography. Journal of Chromatography A, 1027, 117-120.
- Rozmarin G., Popa V. I., 1994, Tehnologia proceselor hidrolitice și fermentative. Editura Univ. Tehnice „Gh. Asachi”, Iași.
- Saxena R.C., Adhikari D.K., Goyal H.B., (2009), Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 167-178.
- Swatloski R. P., Spear S. K., Holbrey J. D., Rogers R. D., (2002), Dissolution of cellulose with ionic liquids. J.Am.Chem.Soc., 124, 18, 4974-4975.
- Vitz J., Erdmenger T., Haensch C., Schubert U. S. (2009), Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. Green Chem. 11, 417-424.
- Zhao H, Jones C.L, Baker G.A, Xia S., Olubajo O, Person V.N., (2009), Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis. J. Biotechnol., 139, 47–54.
- <http://www.kansasbioenergy.com/how/process.html>

Activitatea științifică privind subiectul tezei de doctorat

Lucrări publicate în reviste științifice de specialitate ISI

1. **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, (2012), *The flowthrough acid hydrolysis of rapeessed stalks*, Environmental Engineering and Management Journal, 11, (12), 2313-2318, (Factor impact 1,004).
2. **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, (2013), *Dilute sulfuric acid hydrolysis of vegetal biomass*, trimisă spre publicare la revista Cellulose Chemistry and Technology.
3. **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, (2013), *Effect of ionic liquids on the cellulosic materials*, trimisă spre publicare la revista Bioresurces.

Lucrări publicate în reviste științifice CNCSIS B⁺

1. **A. E. Pânzariu**, Măluțan T., (2012), *Analysis of the Cellolignins Obtained from Hydrolytical Conversion of Vegetal Materials*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică, Tomul LVIII (LXII), Fasc. 2, 173-181.

2. **A. E. Pânzariu**, Măluțan T., Mangalagiu I., (2013), *Pretreatment of vegetal materials by ionic liquid dissolution*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică, Tomul LIX (LXIII), Fasc. 2, sub tipar.
3. A. M. Căpraru, **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, (2013), *Chemical and spectral characterization of prehydrolysates obtained by vegetal biomass hydrolysis*, Lucrări Științifice, vol. 56, nr. 1, Seria Horticultură, Editura "Ion Ionescu de la Brad" Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară "Ion Ionescu de la Brad", Iași, (online), ISSN 2069-8275, sub tipar.

Lucrări publicate în cadrul volumelor conferințelor naționale sau internaționale

1. **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, *New Perspectives on the Hydrolytic Conversion of Vegetal Materials*, lucrare publicată în volumul Proceedings of the 6th International Symposium on Advanced Technologies for the Pulp and Paper Industry, 6-9 September 2011.
2. **A. E. Pânzariu**, (2013), *Prehidroliza materialelor vegetale în regim continuu. Analiza prehidrolizatelor prin spectroscopie UV-Vis și de fluorescență*, Lucrare publicată în volumul workshop-ului „Tendințe și cerințe de interdisciplinaritate în cercetare. Prezentarea rezultatelor obținute de doctoranzi”, în cadrul proiectului Studii Doctorale pentru Performanțe Europene în Cercetare și Inovare CUANTUMDOC POSDRU/107/1.5/S/79407, Editura POLITEHNIUM IAȘI, ISBN 978-973-621-408-0, pag. 91

Lucrări prezentate în cadrul unor manifestări științifice naționale/internaționale

Postere

1. **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, (2011), *Analysis of the cellolignins obtained from hydrolytical conversion of vegetal materials*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a VIII-a, "Materiale și procese inovative", 17-18 noiembrie 2011, Iași, România.
2. **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, (2012), *The valorization of rapeseed stalks by hydrolysis in a batch system*, Conference - Centenary of Education in Chemical Engineering, 100th Anniversary of Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, 28-30 November 2012, Iași, România.
3. A. M. Căpraru, **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, (2013), *Chemical and spectral characterization of prehydrolysates obtained by vegetal biomass hydrolysis*, Simpozionul Științific Internațional – "Horticultură – Știință, Calitate, Diversitate și Armonie", Facultatea de Horticultură, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară "Ion Ionescu de la Brad", Iași, 24-26 mai 2013, Iași, România.

Comunicări

1. **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, (2011), *New Perspectives on the Hydrolytic Conversion of Vegetal Materials*, Proceedings of the 6th International Symposium on Advanced Technologies for the Pulp and Paper Industry, 6-9 September 2011, Pulp and Paper Research and Development Institute - S.C. Ceprohart S.A., Brăila, România.
2. **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, (2012), *Prehidroliza cu apă a tulpinilor de rapiță*, Sesiunea de Cercetări Științifice Studențești, 24-26 mai 2012, Iași, România.
3. **A. E. Pânzariu**, T. Măluțan, (2013), *Ionic liquid pretreatment of vegetal materials*, Proceedings of The 7th International Symposium on Advanced Technologies for the pulp, paper and corrugated board industry, 3-6 September 2013, Pulp and Paper Research and Development Institute - S.C. Ceprohart S.A., Brăila, România.