

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI**

**ȘCOALA DOCTORALĂ**

**FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI  
PROTECȚIA MEDIULUI "Cristofor Simionescu"**



**STUDII DE VALORIFICARE A UNOR DEȘEURI DE BIOMASĂ  
ÎN PERSPECTIVA IMPLEMENTĂRII PRINCIPIILOR  
BIOECONOMIEI**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**Conducător de doctorat:  
Prof. univ. dr. habil. ing. IRINA VOLF**

**Doctorand:  
ing. OANA-ALEXANDRA PĂTRĂUȚANU**

**IAȘI 2023**

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI**  
**RECTORATUL**

Către

---

---

Vă facem cunoscut că, în ziua de 30.08.2023 la ora 10 în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului "Cristofor Simionescu", va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**" STUDII DE VALORIFICARE A UNOR DEȘEURI DE BIOMASĂ  
ÎN PERSPECTIVA IMPLEMENTĂRII PRINCIPILOR BIOECONOMIEI"**

elaborată de domnișoara inginer **Oana-Alexandra PĂTRĂUȚANU** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- |   |                        |
|---|------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. <b>MĂLUȚAN Teodor</b> ,<br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași              | președinte             |
| 2. Prof.univ.dr.habil.ing. <b>VOLF Irina</b> ,<br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași            | conducător de doctorat |
| 3. Prof.univ.dr. habil.chim. <b>MATEI Ecaterina</b> ,<br>Universitatea Politehnică din București              | referent oficial       |
| 4. Dr.habil.ing. (CS II) <b>MIHAI Marcela</b> ,<br>Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași | referent oficial       |
| 5. Prof.univ.dr.ing. <b>TEODOSIU Carmen</b> ,<br>Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași             | referent oficial       |

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

**RECTOR,**

Prof.univ.dr.ing. **DAN CAȘCAVAL**



**Secretar universitate,**

ing. Cristina Nagiț

## **Mulțumiri**

*Cu deosebit respect și profundă recunoștință adresez sincere mulțumiri doamnei Prof.univ.dr.habil.ing. Irina Volf deoarece mi-a oferit posibilitatea de a trăi această experiență, pentru contribuția semnificativă pe care a avut-o la formarea mea profesională și personală. Mulțumesc, de asemenea, pentru răbdarea și susținerea sa morală în toate momentele dificile.*

*Adresez alese gânduri de mulțumire domnului Prof.univ.emerit.dr.ing. Valentin I. Popa pentru disponibilitatea continuă, pentru sfaturile utile, îndrumările științifice, pentru materialele puse la dispoziție cu generozitate.*

*Doresc să aduc sincere mulțumiri domnului Dr.habil. Mihai Brebu de la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, pentru că a făcut tot ce a fost posibil pentru a-mi transmite cunoștințele sale, pentru că m-a încurajat mereu și mi-a acordat suportul necesar în realizarea experimentelor de piroliză.*

*Gânduri bune și mulțumiri le adresez și doamnei Prof.dr.ing. Carmen Teodosiu și domnului Conf.dr.ing George Bârjoveanu pentru încrederea și sprijinul acordat în desfășurarea cercetărilor privind Evaluarea Ciclului de Viață.*

*De asemenea, doresc să îmi exprim gratitudinea față de Dr.ing. Gabriela Ungureanu pentru sfaturile și sugestiile oferite.*

*Mulțumiri și gânduri bune se întreprind și către domnișoara Conf.univ.dr.ing. Liliana Lazăr pentru încredere și sprijin acordate în desfășurarea cercetării experimentale și interpretarea rezultatelor.*

*Gânduri alese transmit doamnei Dr.ing.chim. Carmen-Elena Țebrencu și Dr. Oana Ciupercă (căs. Apreutesei) de la Centrul de Cercetare și Prelucrare a Plantelor Medicinale Plantavorel SA, pentru suportul acordat în realizarea studiilor experimentale privind caracterizarea extractelor polifenolice și interpretarea rezultatelor.*

*De asemenea, doresc să îmi exprim gratitudinea față de Academician Lupașcu Tudor și domnului Șef de laborator Oleg Petuhov de la Institutul de chimie din Republica Moldova pentru sprijinul oferit pentru caracterizarea și activarea biocărbunelui.*

*Aduc mulțumiri președintelui de comisie: Prof.univ.dr.ing. MĂLUȚAN Teodor și distinșilor referenți oficiali: Prof.univ.dr.habil.chim. Ecaterina Matei de la Universitatea Politehnica din București și Dr.habil.ing. (CS II) Mihai Marcela de la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași pentru onoarea de a face parte din comisia de susținere publică și de a recenza această teză.*

*Calde mulțumiri adresez grupului de cercetare din care fac parte, pentru că mi-au fost mai întâi prieteni și apoi colegi. Vă mulțumesc pentru susținerea morală pe parcursul acestor ani și care au reușit să îmi facă drumul mai ușor, presărate cu nenumărate amintiri frumoase.*

*Țin să mulțumesc familiei mele pentru susținerea neobosită și pentru grija lor pe toată perioada doctoratului.*

*Și de asemenea mulțumesc scumpului meu partener de viață, Alexandru care mi-a oferit putere, curaj, sprijin necondiționat și care a crezut în mine când nici eu nu mai credeam!*

*O profundă recunoștință față de Dumnezeu, care mi-a dat sănătate, putere și determinare în realizarea acestei teze în ciuda tuturor problemelor apărute pe parcursul acestei perioade.*

**ing. Oana-Alexandra PĂTRĂUȚANU**

## Cuprins

<b>INTRODUCERE</b>	1
<b>PARTEA I - STUDIU DE LITERATURĂ</b>	
<b>CAPITOLUL 1 - STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL VALORIFICĂRII COMPLEXE ȘI INTEGRATE A DEȘEURILOR DE BIOMASĂ</b>	6
1.1. Resurse de materiale lignocelulozice accesibile valorificării	6
1.2. Aspecte generale privind procesul de biorafinare	13
1.3. Tipurile de compuși bioactivi prezenți în biomasă și posibilități de separare	18
1.4. Evaluarea performanțelor de mediu a proceselor de extracție a componentilor activi din biomasă. Evaluarea Ciclului de Viață (ECV)	26
1.5. Metode de conversie termochimică a deșeurilor de biomasă	28
<b>PARTEA A II-A: STUDII EXPERIMENTALE ȘI REZULTATELE CERCETĂRIILOR</b>	
<b>CAPITOLUL 2 - MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE</b>	38
2.1. Materii prime utilizate în experimente	39
2.2. Metode aplicate pentru analiza fizico-chimică a deșeurilor lignocelulozice	39
2.3. Analiza prin Spectroscopie FT-IR	40
2.4. Metode aplicate pentru dozarea componentilor principali obținuți în etapa de biorafinarea primară	40
2.5. Analiza TG – FTIR – MS a componentilor principali obținuți în etapa de biorafinare primară	41
2.6. Metode aplicate pentru separarea compușilor polifenolici din coaja de molid în etapa de biorafinare primară	41
2.7. Metode de analiză calitativă și cantitativă a compușilor polifenolici obținuți în etapa de biorafinarea primară	42
2.8. Analiza performanțelor de mediu ale proceselor de extracție a componentilor polifenolici din coaja de molid utilizând Evaluarea Ciclului de Viață	43
2.9. Metode pentru conversia termochimică a materialelor vegetale epuizate. Procesul de piroliză	43
2.10. Metode de analiză a fracțiilor lichide rezultate în etapa de biorafinare secundară	43
2.11. Metode de caracterizare a fracției solide (biocărbune) obținut în etapa de biorafinare secundară	44
2.12. Protocol experimental privind procesul de biosorbție	45
<b>CAPITOLUL 3 - CARACTERIZAREA COJII DE MOLID ÎN VEDEREA VALORIFICĂRII INTEGRATE PRIN BIORAFINARE</b>	46
3.1. Caracterizarea preliminară a cojii de molid (analiza proximală)	46
3.2. Caracterizarea cojii de molid prin Spectroscopia FT-IR	49
3.3. Dozarea componentilor principali	49
3.4. Caracterizarea cojii de molid și componentilor principali obținuți în etapa de biorafinare primară utilizând analiza TG-FTIR-MS	51
3.5. Concluzii parțiale	53
<b>CAPITOLUL 4 - SEPARAREA ȘI CARACTERIZAREA EXTRACTELOR OBȚINUTE ÎN PRIMA ETAPĂ DE BIORAFINARE A COJII DE MOLID</b>	54
4.1. Separarea extractibilelor în prima etapă de biorafinare	54
4.2. Analiza procesului de separare a compușilor polifenolici prin extracție asistată de ultrasunete	57
4.2.1. Studiul influenței dimensiunii particulelor de coajă de molid	57
4.2.2. Studiul influenței timpului de extracție	60
4.2.3. Analiza și modelarea cinetică	60

4.3. Caracterizarea extractelor polifenolice	66
4.4. Concluzii parțiale	78
<b>CAPITOLUL 5 - ANALIZA PERFORMANȚELOR DE MEDIU A PROCESELOR DE EXTRACȚIE A COMPUȘILOR POLIFENOLICI DIN COAJA DE MOLID UTILIZÂND EVALUAREA CICLULUI DE VIAȚĂ</b>	80
5.1. Prezentarea evaluării ciclului de viață	80
5.1.1. Definiție, domeniul de utilizare și limitări în realizarea evaluarea ciclului de viață	80
5.1.2. Metodologia de lucru în conformitate cu ISO 14040	82
5.1.3. Metode aplicate în studiile ECV	88
5.1.4. Categori de impact în studiile ECV	89
5.1.5. Instrumente software utilizate în studiile ECV	90
5.2. Analiza performanțelor de mediu ale proceselor de extracție a componentelor polifenolice din coaja de molid utilizând Evaluarea Ciclului de Viață	91
5.3. Concluzii parțiale	110
<b>CAPITOLUL 6 - CONVERSIA TERMOCHIMICĂ A DEȘEULUI VEGETAL EPUIZAT ȘI A COMPONENTILOR PRIMARI REZULTAȚI DIN BIORAFINAREA PRIMARĂ</b>	111
6.1. Conversia termochimică a cojii de molid și a deșeului vegetal epuizat	111
6.1.1. Determinarea randamentului procesului de piroliză	112
6.1.2. Caracterizarea fracțiilor lichide utilizând GC-MSD	113
6.1.3. Caracterizarea globală a produselor lichide utilizând metoda NP- gr	120
6.1.4. Caracterizarea biocărbunelui utilizând spectroscopia FT-IR	121
6.1.5. Caracterizarea biocărbunelui utilizând metoda BET	122
6.1.6. Activarea biocărbunelui	124
6.2. Conversia termochimică a produselor rezultate din descompunerea termică a componentelor primari	125
6.2.1. Caracterizarea fracțiilor de ulei utilizând GC-MSD	125
6.3. Concluzii parțiale	129
<b>CAPITOLUL 7 - APLICAȚII ALE BIOPRODUSELOR OBTINUTE ÎN PROCESUL DE BIORAFINARE ȘI EVIDENȚIEREA UTILIZĂRII EFICIENTE ȘI DURABILE A RESURSELOR</b>	131
7.1. Posibilități de aplicare ale bioproduselor obținute în procesul de biorafinare primară	131
7.1.1. Aplicații ale componentelor principali	131
7.1.2. Aplicații ale extractelor polifenolice	134
7.2. Aplicații ale bioproduselor obținute în etapa de biorafinare secundară	149
7.2.1. Aplicații ale fracțiilor lichide (fracția apoasă și fracția de ulei)	149
7.2.2. Aplicații pentru fracția solidă (biocărbune)	156
7.3. Concluzii parțiale	171
<b>CONCLUZII GENERALE</b>	172
<b>ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ</b>	175
<b>BIBLIOGRAFIE</b>	177

Notă: În rezumatul tezei de doctorat se prezintă într-o formă succintă introducerea, materialele și metodele de cercetare și o parte din rezultatele originale obținute, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat notațiile și numerotarea pentru capitolele, paragrafele, figurile și tabelele utilizate în cadrul tezei de doctorat

## INTRODUCERE

În prezent, pe plan mondial, ca urmare a tendinței de dezvoltare accelerată a economiei „în circuit închis” nu există sferă de activitate care să nu fie generatoare, într-o măsură mai mică sau mai mare, de materiale reciclabile. Aceste resurse secundare sunt privite ca materii prime transformabile în produse noi cu valoare adăugată (Popa și Volf 2018). Consumul de energie și de substanțe chimice organice este în creștere ( $\geq 7\%$  pe an), datorită evoluției numărului de locuitori. Cerințele majore de energie dar și constrângerile geopolitice sunt principalele motivații pentru exploatarea resurselor regenerabile dar și pentru producția durabilă de electricitate, energie termică, biocombustibili și diferite bioproduse (Maity, 2015).

Un loc aparte în ansamblul surselor noi de energie revine celei înglobate în **biomasă**, care reprezintă resursa regenerabilă cea mai abundentă de pe planetă și de la noi din țară și care are avantajul unei regenerări continue. Sub acest aspect, pentru condițiile țării noastre, una dintre cele mai ieftine și accesibile surse o constituie deșeurile provenite în urma prelucrării lemnului. Aceste deșeuri care de obicei sunt arse pentru obținere de energie termică, sunt foarte valoroase și conțin o cantitate considerabilă de compuși ce pot fi separați și valorificați conform principiilor de bioeconomie.

**Bioeconomia** reprezintă o modalitate de a proteja natura și biodiversitatea, generând noi surse de venituri prin conversia de resurselor regenerabile în bioproduse esențiale sau în bioenergie. Pentru a valorifica eficient resursele provenite din biomasă în perspectiva implementării principiilor bioeconomiei sunt necesare măsuri speciale printre care dezvoltarea tehnicilor de biorafinare și implementarea acestora pe scară largă. Acestea pot reprezenta cheia obținerii integrate de compuși chimici (cu sau fără activitate biologică) produse alimentare, hrană pentru animale, materiale, bunuri și combustibili într-o manieră profitabilă și durabilă (Bujor și colab., 2015) și care ar putea aduce beneficii sociale, economice și de mediu.

**Biorafinarea** relevă o abordare modernă, care impune valorificarea întregii biomase, cu obiective energetice minime și utilizare completă, precum și maximizarea valorii totale de producție, ținând seama de conceptul zero deșeuri (Popa, 2013). Procesul de biorafinare constă în două etape importante: (i) biorafinarea primară ce include procese de extracție/separare (extracția compușilor specifici, dozarea componentelor principali) și (ii) etapa de biorafinare secundară care vizează valorificarea prin diferite metode a substratului epuizat în urma procesului de extracție pentru a rezulta un circuit închis (zero deșeuri).

În literatura de specialitate sunt raportate numeroase studii care iau în considerare o diversitate de resurse de biomasă. De cele mai multe ori însă, studiile prezintă abordări de valorificare parțială sau sunt centrate pe surse de biomasă cu disponibilitate restrânsă. Având în vedere aceste aspecte, în cadrul acestei teze s-a utilizat un deșeu (coaja de molid) rezultat în cantități semnificative în industria forestieră și în urma proceselor de prelucrare primară a lemnului. Studiul cojii de molid a mai fost abordat în grupul de cercetare din care fac parte (Ghițescu și colab., 2011; Stîngu și colab., 2011; Hainal și colab., 2012; Ignat și colab., 2013; Talmaciu și colab., 2016; Tănase și colab., 2018), iar rezultatele obținute până în prezent au dovedit că acest tip de deșeu poate reprezenta o materie primă importantă pentru elaborarea unui proces de biorafinare secvențială, condus spre obținerea de bioproduse cu valoare adăugată și nu spre generarea de biocombustibili.

Din aceste considerente tema de cercetare abordată în cadrul tezei de doctorat cu titlul **Studii de valorificare a unor deșeuri de biomasă în perspectiva implementării principiilor bioeconomiei** propune valorificarea complexă și integrată a unor deșeuri reprezentate de coaja de molid (*Picea abies*), printr-un proces de biorafinare. Elaborarea unui proces de biorafinare a cojii de molid presupune conversia totală a acestei resurse, cu obținerea unei game cât mai largi de compuși chimici valoroși și/sau energie și reprezintă un subiect de mare actualitate încadrat în conceptul de economie circulară.

**Obiectivul general** al tezei de doctorat este **valorificarea complexă și integrată a cojii de molid** utilizând conceptul de **biorafinare** în contextul promovării **economiei circulare** bazată pe **bioproduse**. Pentru atingerea acestui deziderat s-au formulat o serie de **obiective specifice** după cum urmează:

- O1 estimarea potențialului de valorificare a biomasei pentru obținere de bioproduse;
- O2 caracterizarea fizico-chimică (proximate and ultimate analysis) morfologică și structurală a cojii de molid și dozarea componentelor principali (hemiceluloze, celuloză și lignină);
- O3 obținerea extractibilelor în prima etapă de biorafinare, analiza proceselor implicate în această etapă, separarea și caracterizarea extractelor polifenolice obținute;
- O4 evaluarea performanțelor de mediu ale proceselor de extracție (convenționale și neconvenționale) utilizate în etapa de biorafinare primară prin Evaluarea Ciclului de Viață (ECV);
- O5 conversia termochimică a deșeurii vegetale epuizate, dar și a componentelor principali rezultați din etapa de biorafinare primară (hemiceluloze, celuloză și lignină);
- O6 identificarea de aplicații pentru bioprodusele obținute în procesul de biorafinare cu evidențierea utilizării eficiente și durabile a resurselor.

Teza de doctorat a fost structurată în două părți și șapte capitole după cum urmează:

În prima parte a tezei, în **Capitolul 1 - Stadiul actual al cercetării în domeniul valorificării complexe și integrate a cojii de molid** au fost sintetizate datele din literatura de specialitate în care au fost prezente informații referitoare la resursele de materiale lignocelulozice accesibile valorificării, câteva aspectele generale privind procesul de biorafinare, tipurile de compuși bioactivi separați din biomasă și posibilitățile de separare. În acest capitol sunt prezentate și informații de literatură privind evaluarea performanțelor de mediu ale proceselor de extracție utilizând metoda de Evaluare a Ciclului de Viață. De asemenea, sunt analizate informații referitoare la metodele de conversie termică recomandate pentru etapa de biorafinare secundară.

**Cea de-a doua parte** a tezei a fost structurată în șase capitole în care sunt prezentate **studiile experimentale și rezultatele cercetărilor întreprinse**.

În **Capitolul 2 - Materiale și metode de cercetare**, se detaliază metodologia utilizată pentru realizarea cercetărilor experimentale. Acest capitol include: prezentarea materiei prime utilizate în experimentare, metodele aplicate pentru analiza fizico-chimică a biomasei, metode aplicate pentru dozarea componentilor principali și extracția compușilor polifenolici, tehnicile de analiză calitativă și cantitativă a compușilor polifenolici rezultați din biorafinarea primară, metode de lucru pentru conversia termochimică a deșeurii vegetale epuizate și a componentilor principali rezultați din etapa de biorafinare primară. Sunt prezentate de asemenea, metodele de analiză pentru caracterizarea fracțiilor lichidă și solidă rezultate din etapa de biorafinare secundară. În capitolul 2 se prezintă și protocolul folosit pentru evidențierea unei direcții de utilizare a fracției solide și anume folosirea biocărbunelui în teste de biosorbție a unor poluanți.

În **capitolul 3** sunt prezentate informații privind **caracterizarea cojii de molid în vederea valorificării integrate prin biorafinare**. Caracterizarea a vizat aspectele fizico-chimice, morfologice și structurale și a inclus majoritatea determinărilor utilizate curent în studiile în domeniu.

**Capitolul 4** cuprinde detalierea rezultatelor obținute prin **separarea și caracterizarea extractelor rezultate în prima etapă de biorafinare a cojii de molid**. Sunt prezentate informații privind metodele folosite pentru separarea extractibilelor precum și criteriile care au condus la stabilirea tehnicii celei mai avantajoase și anume extracția asistată de ultrasunete. În acest capitol, se regăsește analiza procesului de separare a compușilor polifenolici prin extracție asistată de ultrasunete, analiză care are în vedere studiul influenței dimensiunii particulelor de coajă de molid, influenței timpului de extracție dar și analiza și modelarea cinetică.



În **capitolul 5** sunt analizate rezultatele **studiului privind analiza performanțelor de mediu a proceselor de extracție a compușilor polifenolici din coaja de molid utilizând Evaluarea Ciclului de Viață (ECV)**. Sunt prezentate și analizate informații privind obiectivele studiului, Inventarul Ciclului de Viață (ICV), Evaluarea Impactului Ciclului de Viață (EICV) și dezvoltarea unor scenarii privind analiza critică și îmbunătățirea performanțelor de mediu ale proceselor de extracție.

**Capitolul 6** prezintă datele studiului **conversiei termochimice a deșeurii vegetale epuizate și a componentelor principali** rezultați din biorafinarea primară inclusiv randamentul procesului de piroliză și caracterizarea fracțiilor lichidă și solidă utilizând tehnici specifice precum GC-MS, BET, FTIR. Au fost evaluate de asemenea și tehnicile de activare a biocărbunelui rezultat în etapa a doua de biorafinare.

În **capitolul 7** sunt descrise direcțiile de valorificare a bioproduselor obținute din etapa de biorafinare primară (extractele polifenolice și componentii principali) și din etapa de biorafinare secundară (fracția lichidă și solidă).

Teza se încheie cu o serie de concluzii generale și bibliografia consultată pentru elaborarea acestui studiu.

O parte a studiilor experimentale realizate în teza de doctorat, au fost derulate într-un stagiu de cercetare de 4 luni (martie - iulie 2017) la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași și au avut ca scop realizarea experimentelor de piroliză a materialului epuizat de coajă de molid și caracterizarea produselor lichide folosind tehnica GC-MS. De asemenea, aspecte privind caracterizarea fizico-chimică și structurală a fracției solide (biocărbune) au fost investigate în cadrul Institutului de Chimie al Academiei Republicii Moldova (iunie 2018).

Rezultatele obținute și prezentate în cadrul tezei de doctorat au fost diseminate în 3 articole publicate în reviste cotate ISI (Web of Science cu factor de impact):

- **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Liliana Lazăr, Valentin I. Popa, Irina Volf, 2019, *Influence of particle size and size distribution on kinetic mechanism of spruce bark polyphenols extraction*, *Cellulose Chemistry and Technology*, 53(1-2):71-78, DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.08 (**IF: 1,288**);
- George Bârjoveanu, **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Carmen Teodosiu, Irina Volf, 2020, *Life cycle assessment of polyphenols extraction processes from waste biomass*, *Scientific Reports (Nature Research)*, 10:13632, DOI: 10.1038/s41598-020-70587-w (**IF 4,996**);
- Gabriela Ungureanu, **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Irina Volf, 2022, *A bio-based carbon rich material for efficient remediation of environmental hazardous*, *Comptes*

Rendus Chimie (Académie des sciences, Paris), Vol. 25, S3, 1878-1543, DOI: 10.5802/crchim.173 **(IF 2,55)**.

Totodată, datele obținute în perioada studiilor doctorale au mai fost diseminate prin publicarea a 2 lucrări în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI), precum și prin participarea la 6 manifestări științifice internaționale și naționale (prezentate în detaliu în Activitatea Științifică).

Direcția de cercetare aleasă prin obiectivului general propus, cel de **valorificare complexă și integrată a cojii de molid utilizând conceptul de biorafinare în contextul promovării economiei bazată pe bioproduse** aduce contribuții fundamentale și aplicative care pot genera activități de start up și transfer tehnologic.

# PARTEA A II-A: STUDII EXPERIMENTALE ȘI REZULTATELE CERCETĂRIILOR

## CAPITOLUL 2

### MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

Pentru a valorifica cât mai corect potențialul cojii de molid s-a propus o schemă de biorafinare în două etape (Figura 2.1).

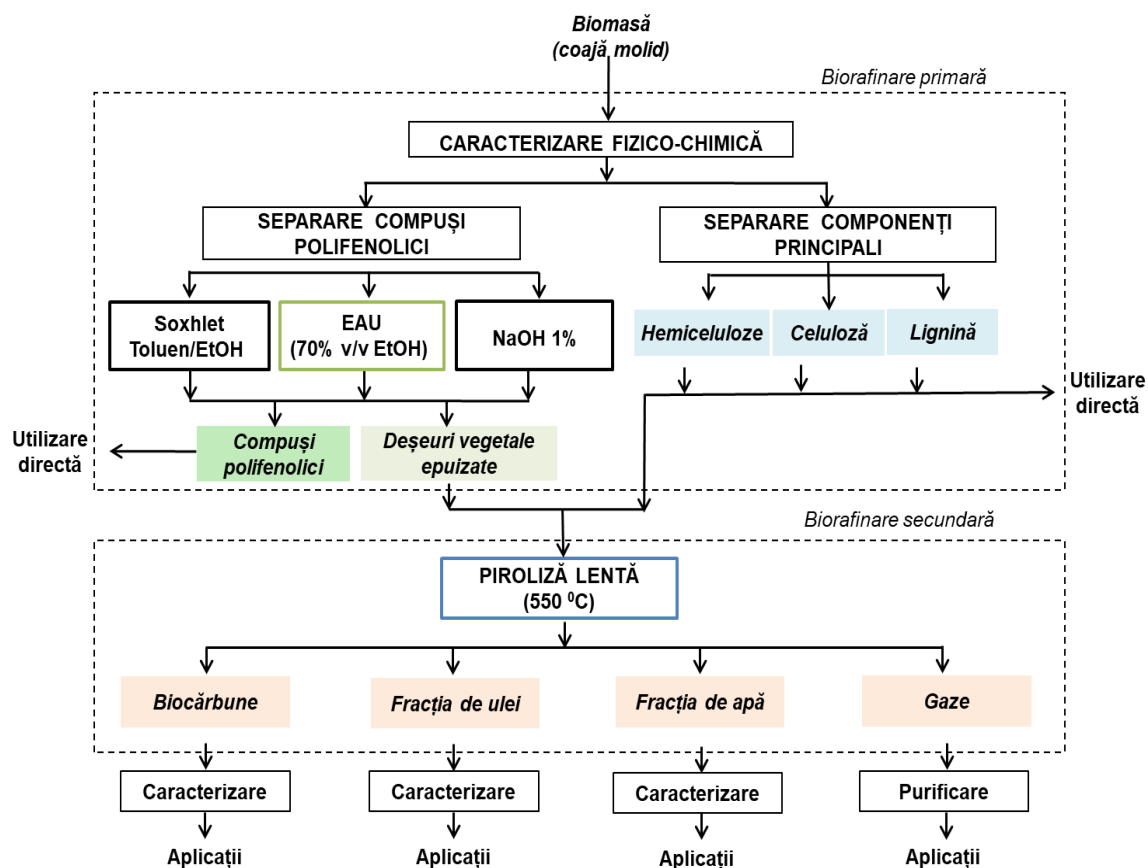


Figura 2.1 Flux de prelucrare integrat și complex al biomasei de coajă de molid

În etapa primară de biorafinare, după caracterizarea preliminară a biomasei s-au separat extractibilele (în care predomină compuși cu structură aromatică de tip polifenolic) și componentii principali (hemiceluloze, celuloza și lignina). Toate aceste fracții au fost supuse caracterizării fizico-chimice și structurale. De asemenea, s-a studiat influența dimensiunii particulelor de coajă de molid și a timpului de extracție asupra separării compușilor polifenolici prin extracție asistată de ultrasunete și s-au analizat performanțele de mediu a proceselor de extracție a compușilor polifenolici din coaja de molid utilizând Evaluarea Ciclului de Viață. În etapa secundară de biorafinare s-a valorificat substratului epuizat rezultat din prima etapă, utilizând un proces termochimic (piroliza lentă), având drept scop obținerea unei fracții solide (biocărbune) cu multiple posibilități de aplicații.

# CAPITOLUL 3

## CARACTERIZAREA COJII DE MOLID ÎN VEDEREA VALORIFICĂRII INTEGRATE PRIN BIORAFINARE

### 3.1. Caracterizarea preliminară a cojii de molid (proximate analysis)

Coaja de molid folosită în studiile experimentale s-a caracterizat printr-un conținut de umiditate 8,8 % și un conținut de cenușă de 1,8 % (Pătrăuțanu și colab., 2019; Pătrăuțanu și colab., 2020). A fost evaluată și prezența metalelor grele (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Se și Zn) iar rezultatele obținute au identificat doar trei (Cd, Cu, Fe) concentrațiile acestora fiind sub limita maximă admisibilă. Aceste rezultate ne arată că nu există o contaminare a cojii de molid, aceasta putând fi utilizată în continuare pentru prelucrarea într-un proces de biorafinare.

### 3.2. Caracterizarea cojii de molid prin Spectroscopia FT-IR

Analiza calitativă efectuată utilizând spectrometria FT-IR a avut drept scop evidențierea grupărilor funcționale care se regăsesc în structura cojii de molid.

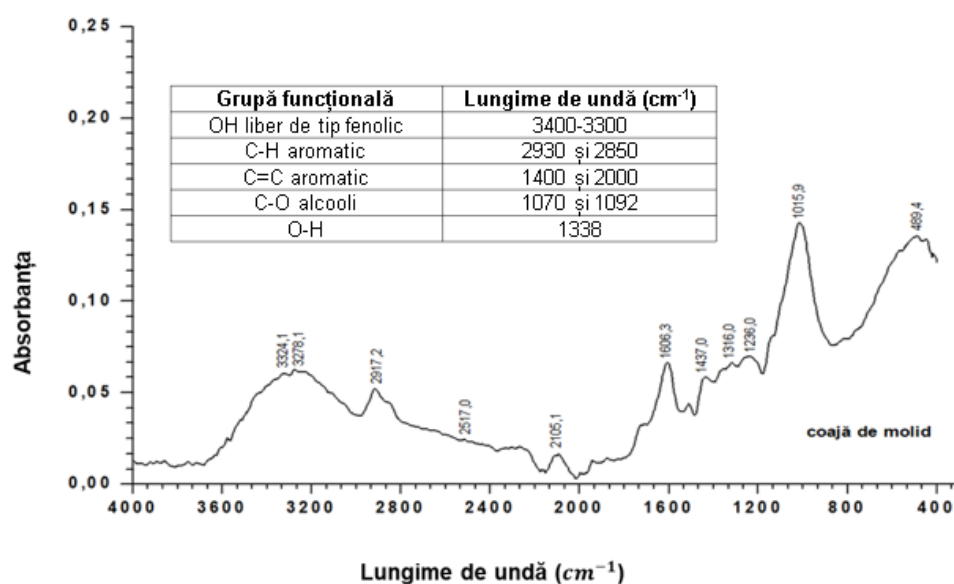


Figura 3.1 Spectru FTIR obținut pentru coaja de molid

### 3.3. Dozarea componentelor principali

Caracterizarea primară a cojii de molid ne-a oferit următoarele informații: coaja are un conținut de *hemiceluloze* de 19,2 %, *celuloză* 30,6 % și *lignină* 39,5 %. Din datele prezentate se poate observa că biomasa reprezentată de coajă prezintă un conținut ridicat de lignină.

### 3.4. Caracterizarea cojii de molid și a componentelor principali obținuți în etapa de biorafinare primară utilizând analiza TG-FTIR-MS

În cazul cojii de molid, după îndepărtarea umidității la temperatura de 105 °C, toate probele prezintă un comportament de degradare complex. Pierderile de masă au început de la aproximativ 165-180 °C, încheindu-se în jurul valorii de 520 °C pentru hemiceluloze și celuloză și continuând încet până la temperatura finală de 650 °C pentru lignină (Figura 3.2).

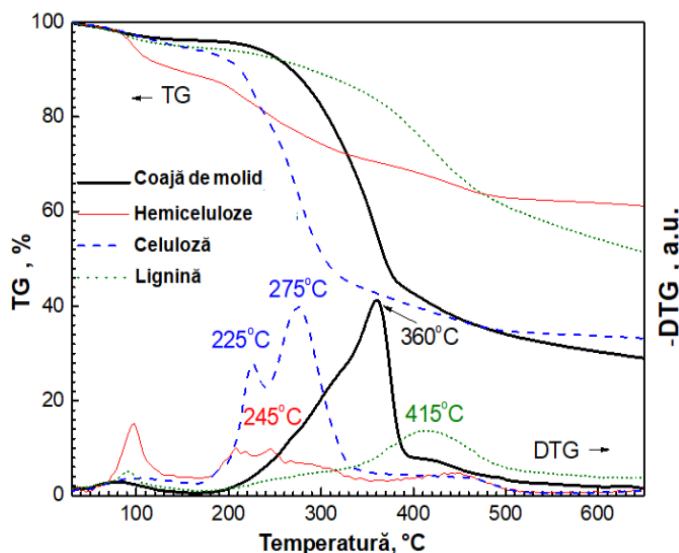


Figura 3.2 Curbele TG / DTG pentru coaja de molid și componentii principali

**Hemicelulozele** au avut cea mai mică viteză de degradare, formând aproximativ 39 % produse volatile, din care aproximativ 10 % a reprezentat umiditatea. Un pic de dimensiuni reduse s-a observat sub 200 °C în curba DTG a probei de **celuloză**, ceea ce sugerează că posibilele urme de hemiceluloze, cel mai probabil pentozane, care sunt mai puțin stabile termic decât hexozanii, ar putea rămâne în proba de celuloză după separarea fracției de hemiceluloze. Umiditatea celulozei a fost de aproximativ 5 %. **Lignina** a început să se degradeze lent la temperaturi de peste 180 °C, cu o pierdere de masă de numai 8,1 % până la ~ 335 °C, după care viteza crește semnificativ până la aproximativ 415 °C, apoi scade din nou până la aproximativ 505 °C. Dintre componentele structurale ale cojii de molid lignina a prezentat cel mai important pic în DTG, datorită legăturilor sale complexe care suferă scindări succesive odată cu creșterea temperaturii de reacție.

Materia primă caracterizată până acum fost supusă procesului de biorafinare secvențială.

## CAPITOLUL 4

### SEPARAREA ȘI CARACTERIZAREA EXTRACTELOR OBTINUTE ÎN PRIMA ETAPĂ DE BIORAFINARE A COJII DE MOLID

#### 4.1. Separarea extractibilelor în prima etapă de biorafinare

Înainte de procesul de extracție propriu-zis biomasa studiată a fost mărunțită într-o moară de laborator GrindoMix GM 2000, rezultând o distribuție granulometrică a particulelor cu dimensiunea cuprinsă între 0,25 – 1,25 mm.

Pentru separarea extractibilelor din coaja de molid, în prima etapă de biorafinare, s-au utilizat trei metode, două dintre acestea fiind convenționale (extracția în Soxhlet și extracția alcalină cu o soluție de NaOH 1 %) și o metodă neconvențională (extracția asistată de ultrasunete). *Extracția în Soxhlet* este o metodă convențională utilizată pentru separarea extractibilelor din biomasa inclusiv pentru obținerea compușilor polifenolici. Pentru extracția compușilor polifenolici utilizând aparatul Soxhlet s-a folosit un amestec format din toluen 99 % (200 mL) și etanol 96 % (100 mL) și 10 g coajă de molid. Procesul de extracție s-a realizat timp de 8-9 ore. *Extracția alcalină* este un procedeu eficient de extracție a compușilor polifenolici. Acizii fenolici se găsesc în matricea vegetală legați de alte grupări funcționale, sub formă de esteri, glicozide și pot fi separați doar prin hidroliză bazică, acidă sau enzimatică. În cazul de față pentru eliberarea compușilor polifenolici s-a utilizat o soluție de NaOH de concentrație 1 %. Metoda de extracție alcalină este însă o metodă considerată dură deoarece conduce la modificări structurale importante a matricei vegetale și utilizează temperaturi de fierbere și timp de extracție relativ îndelungat.

*Extracția asistată de ultrasunete utilizând ca solvent etanol 70 %* a fost realizată într-o instalație de laborator prezentată schematic în Figura 4.1. Biomasa a fost inițial mărunțită după care s-a realizat amestecarea cu solvent la un hidromodul solid/lichid de 1/10.

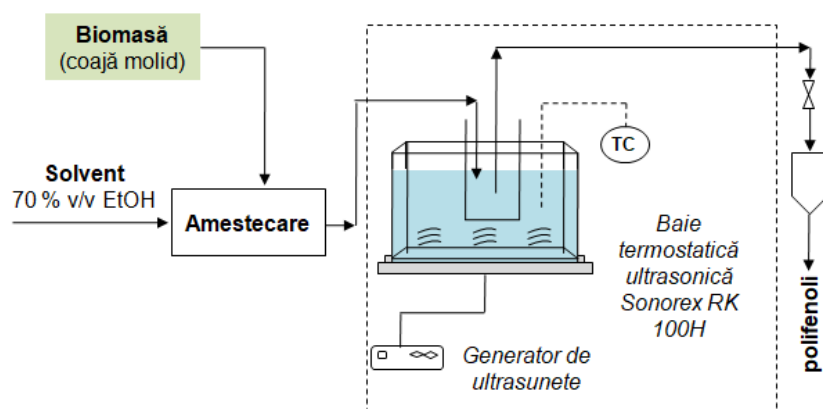


Figura 4.1 Reprezentarea schematică a instalației pentru extracția asistată de ultrasunete a cojii de molid (Pătrăuțanu și colab., 2019)

Amestecul de reacție este supus acțiunii ultrasunetelor timp de 45 minute într-o baie termostată ultrasonică Sonorex RK100H. După extracție cele două faze obținute (lichidă ce reprezintă extractul polifenolic și solidă ce reprezintă biomasa epuizată) se separă prin filtrare.

Maximul concentrației totale de polifenoli de 21,66 mg GAE/g biomasă a fost atins în cazul extracției alcaline. Extracția alcalină conduce la obținerea unui extract cu o compoziție complexă dar care are un pH puternic alcalin (pH =12) și care, chiar după corectarea pH-ului și eliminarea solventului prin concentrare și liofilizare conține ioni de Na proveniți din solventul utilizat. Mai mult decât atât matricea vegetală este mult modificată.

## 4.2. Analiza procesului de separare a compușilor polifenolici prin extracție asistată de ultrasunete

Considerând că ultrasunetele reprezintă un factor care poate intensifica procesul de difuzie a compușilor acitivi și migrarea lor în solvent s-a realizat un studiu al influenței dimensiunii particulelor de biomasă asupra extractibilelor, urmat de analiza cinetică și validarea matematică a modelului cinetic.

### 4.2.1. Studiul influenței dimensiunii particulelor de coajă de molid

Pentru a realiza studiul privind influența dimensiunii particulelor de coajă de molid asupra conținutului de compuși polifenolici separați prin extracția asistată de ultrasunete s-a utilizat materialul vegetal mărunțit și ulterior separat mecanic utilizând un sistem vibrator cu șase site standard (0,25; 0,315; 0,4; 0,5; 0,63; 1 mm). În urma separării s-au realizat curbele specifice analizei granulometrice (Figura 4.3). După sortare, clasele granulometrice obținute au fost imediat ambalate în vid codificate (P1 - P7).

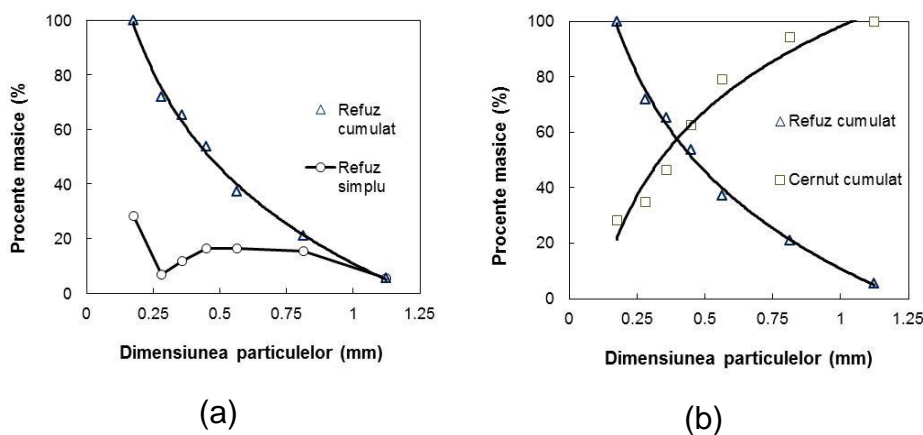


Figura 4.3 Curbele de distribuție granulometrică a particulelor din coajă de molid (Pătrăuțanu și colab., 2019)

Valori mari ale concentrației de polifenoli (29,785 mg GAE/g coajă de molid) au fost obținute utilizând cea mai mică dimensiune a particulelor (< 0,25 mm). Exceptând fracția P1 cu diametrul particulelor sub 0,25 mm, în studiul realizat (Figura 4.5) se evidențiază o creștere a concentrației compușilor polifenolici odată cu creșterea dimensiunii particulelor de la 0,315 mm la 1 mm.

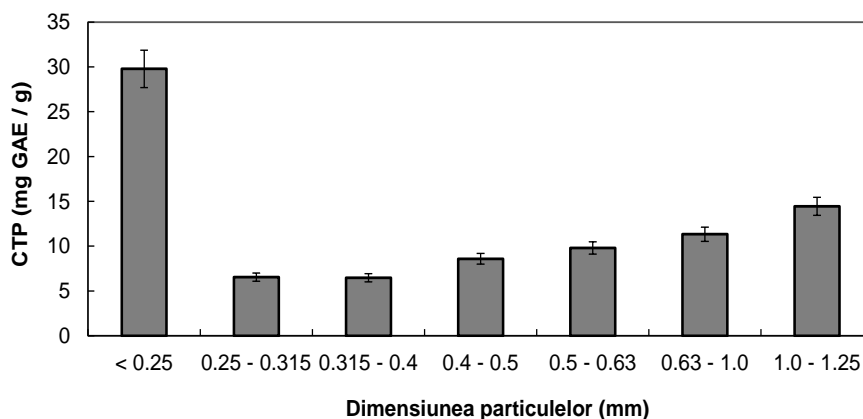


Figura 4.4 Conținutul total de polifenoli separați prin extracția asistată de ultrasunete în funcție de dimensiunea particulelor de coajă de molid (etanol 70 % v/v, raport S/L = 1/10 g/L, 50 °C, 45 min) (Pătrăuțanu și colab., 2019)

Particulele de 1 mm pot fi considerate cele mai potrivite pentru separarea compușilor polifenolici din coaja de molid într-un proces de extracție asistată de ultrasunete pentru a preîntâmpina probleme legate de aglomerarea particulelor de dimensiuni foarte mici. Pentru această fracție s-a obținut o valoare a conținutului total de polifenoli egală cu 14,448 mg GAE/g coajă de molid (Pătrăuțanu și colab., 2019).

#### 4.2.2. Studiul influenței timpului de extracție

Investigarea cinetică a extracției compușilor polifenolici asistată de ultrasunete a fost realizată experimental folosind particule de biomasă cu dimensiunile codate anterior. Datele experimentale obținute în intervalul de timp 0 – 80 min sunt prezentate în Figura 4.5.

Se poate aprecia că procesul de extracție a compușilor polifenolici din coaja de molid decurge în două etape distincte: prima de la 0 la 15 min, timp în care cea mai mare parte a substanței dizolvate se extrage rapid ca urmare a spălării și dizolvării determinate de forța de antrenare a solventului proaspăt; în cadrul celei de-a doua etape, care este mult mai lentă și apare atunci când substanțele dizolvate se transferă prin difuzie de la matricea solidă la solvent (Pătrăuțanu și colab., 2019). Observația experimentală este în concordanță cu rezultatele raportate în literatură (Chavan și Singhal, 2013; Chan și colab., 2014; Wei și Yang, 2014).



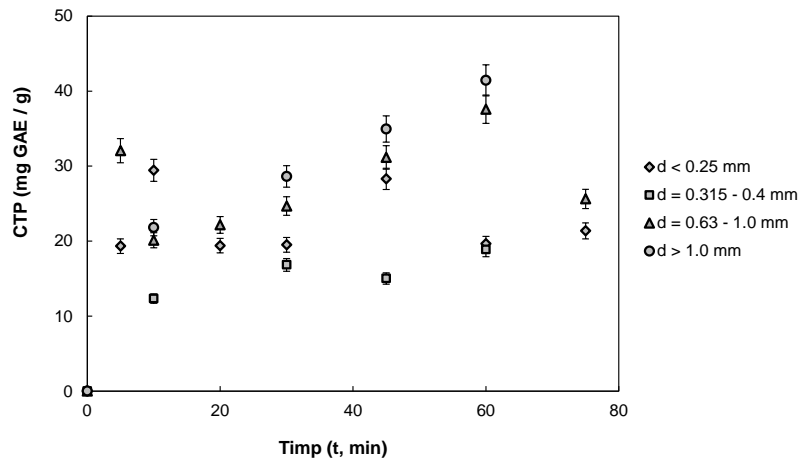


Figura 4.5 Influența timpului și a dimensiunii particulelor de coajă de molid asupra conținutului de compuși polifenolici separați prin extracție asistată de ultrasunete (etanol 70 % v/v, raport S/L = 1/10 g/L, 50 °C)

#### 4.2.3. Analiza și modelarea cinetică

Folosind extracția asistată de ultrasunete, modelul matematic specific reacției de ordin doi a oferit cele mai bune rezultate pentru determinarea vitezei de extracție a compuși polifenolici separați din coaja de molid (Lazăr și colab., 2016). Prelucrarea matematică a datelor experimentale primare (Figura 4.5) a permis liniarizarea modelului cinetic (Figura 4.6) și calculul parametrilor cinetici specifici (Tabelul 4.4).

Tabel 4.4 Parametrii specifici modelului cinetic după care decurge procesul de extracție asistată de ultrasunete, pentru diverse fracții granulometrice de coajă de molid (Pătrăuțanu și colab., 2019)

d (mm)	C <sub>s</sub> (mg/g)	k (g/mg min)	h (mg/g min)	R <sup>2</sup>
< 0,25	17,8571	0,0122	3,8865	0,9565
0,315 – 0,4	19,7239	0,0072	2,8106	0,9492
0,63 – 1	30,3951	0,0110	10,1523	0,9115
> 1	50,5051	0,0011	2,9087	0,9487

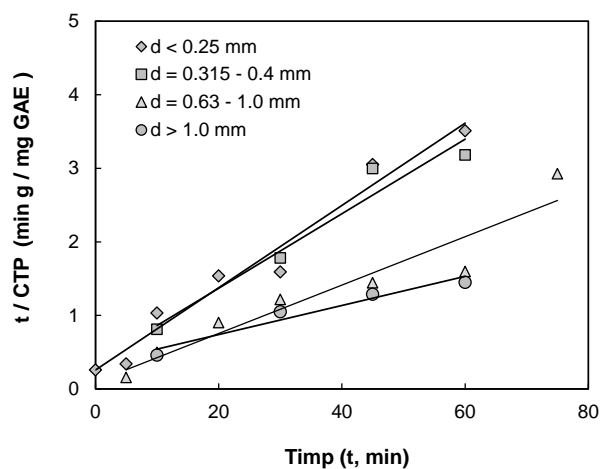


Figura 4.6 Forma liniarizată a modelului cinetic specific extracției compușilor polifenolici pentru diferite dimensiuni ale particulelor de coajă de molid (Pătrăuțanu și colab., 2019)

Analizând parametrii specifici modelului cinetic după care decurge procesul de extracție asistată de ultrasunete se evidențiază o creștere exponențială a concentrației totale a compuși polifenolici la punctul de saturație odată cu creșterea dimensiunii particulelor, conform ecuației (4.5):

$$C_s = 11.159 \cdot \exp(0.3551 \cdot d) \quad (4.5)$$

Validarea ecuației (4.5) a fost realizată în cazul extracției compușilor polifenolici din întregul amestec de particule de coajă de molid, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 4.7. Datele experimentale și cele teoretice sunt în concordanță. Astfel, concentrația în compuși polifenolici determinată experimental a fost de 12,576 mg/g, în timp ce, cu relația (4.5) se obține o valoare egală cu 12,533 mg/g.

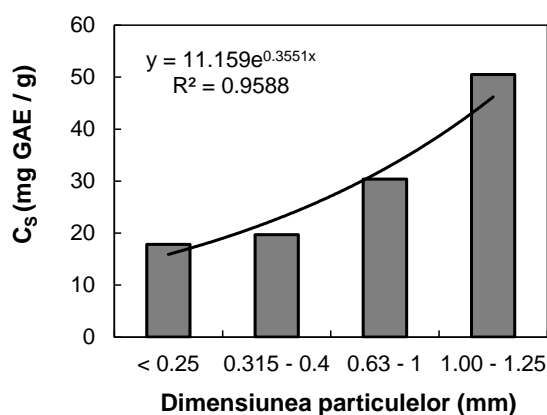


Figura 4.7 Influența distribuției dimensiunii particulelor asupra concentrației în polifenoli la saturație (Pătrăuțanu și colab., 2019)

Observăm că valoarea concentrației totale de polifenoli din extractul obținut folosind amestecul de particule este foarte apropiată de valoarea rezultată în cazul utilizării fracției cu dimensiunile particulelor cuprinse între 0,63 - 1 mm (Pătrăuțanu și colab., 2019).

### 4.3. Caracterizarea extractelor polifenolice

Pentru obținerea unei caracterizări calitative complete extractele polifenolice obținute aplicând extracția asistată de ultrasunete utilizând ca solvent etanol 70%, pentru diferite clase granulometrice, au fost analizate folosind cromatografia în strat subțire de înaltă performanță (HPTLC). S-a păstrat aceeași codificare a probelor.

#### Caracterizarea cromatografică pentru evidențierea acizilor fenolici simplii

Cromatograma pentru identificarea acizilor fenolici simpli în extractele obținute din coaja de molid la UV 366 nm, după derivatizare (Figura 4.8) a evidențiat prezența pentru probele P6, P7 de benzi foarte slabe de culoare albastru fluorescent ce corespund **acidului galic**. De asemenea, **acidul sinapic** se identifică în toate probele, dar mai pronunțat în

probele **P6** și **P7** în timp ce **acidul p-cumaric** de asemenea se identifică în toate probele, dar destul de slab ca intensitate.

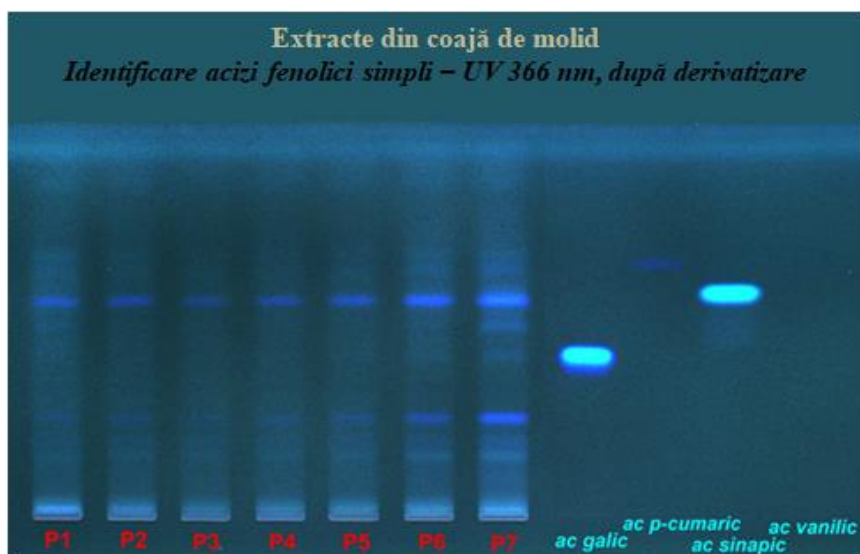


Figura 4.8 Cromatograma acizilor fenolici simpli identificați în extractele obținute din coaja de molid la UV 366 nm, după derivatizare  
 1 - P1; 2 - P2; 3 - P3; 4 - P4; 5 - P5; 6 - P6; 7 - P7; 8 - acid galic; 9 - acid p-cumaric; 10 - acid sinapic; 11 - acid vanilic (Pătrăuțanu și colab., 2020)

### Caracterizarea cromatografică a taninurilor

Studiul fitochimic calitativ efectuat prin cromatografie în strat subțire a evidențiat faptul că extractele din coaja de molid au un conținut variat de taninuri (Figura 4.12). Standardele au fost identificate la următoarele valori *R<sub>f</sub>*: acid tanic - 0,01; procianidină B1 - 0,12; epicatehină - 0,40; catehină - 0,44.

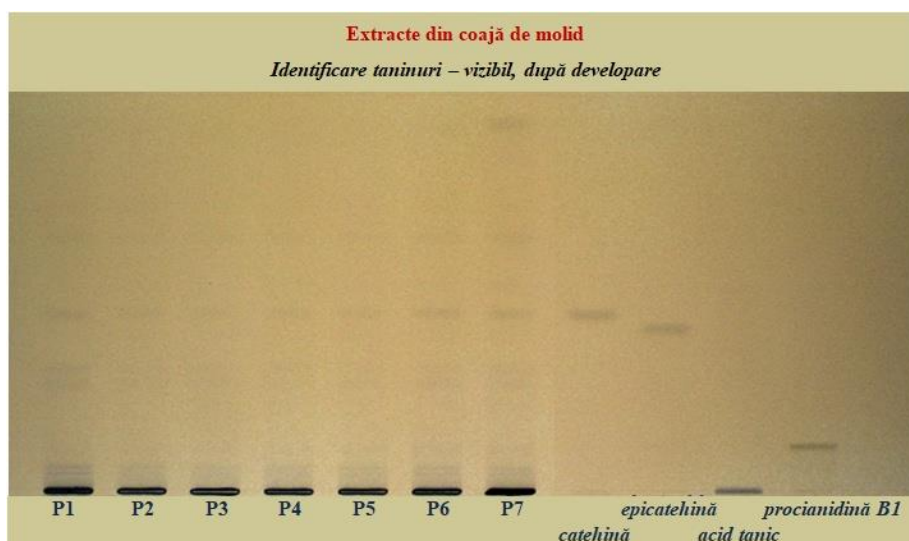


Figura 4.12 Cromatograma taninurilor în extractele obținute din coaja de molid, după derivatizare  
 1- P1; 2 - P2; 3 - P3; 4 - P4; 5 - P5; 6 - P6; 7 - P7; 8 - catehină; 9 - epicatehină; 10 - acid tanic; 11 - procianidină B1 (Pătrăuțanu și colab., 2020)

## CAPITOLUL 5

# ANALIZA PERFORMANTELOR DE MEDIU A PROCESELOR DE EXTRAȚIE A COMPUȘILOR POLIFENOLICI DIN COAJA DE MOLID UTILIZÂND EVALUAREA CICLULUI DE VIAȚĂ

Pentru a evalua fezabilitatea unor astfel de procese, este necesar să se efectueze o evaluare critică de sustenabilitate (sau cel puțin de mediu) pentru a compara reducerea nivelului primar al impacturilor (beneficii de mediu) cauzate de valorificare cu impacturile sale secundare și cele terțiare (generate de noile produse).

### 5.2. Analiza performanțelor de mediu ale proceselor de extracție a componentelor polifenolici din coaja de molid utilizând Evaluarea Ciclului de Viață

#### 1. Definirea scopului și stabilirea obiectivelor studiului ECV

**Scopul** acestui studiu a fost analiza performanțelor de mediu ale proceselor de extracție a componentelor polifenolici din coaja de molid, la scară de laborator, cu ajutorul Evaluării Ciclului de Viață.

În acest studiu au fost folosite două procese de extracție clasică cu aparatul Soxhlet utilizând etanol ca solvent (SE), extracția solid-lichid la temperaturi ridicate cu soluție de NaOH 1 % (NaOH-SLE) și un proces de extracție neconvențional („verde”), extracția asistată de ultrasunete (UAE) efectuată la 25 °C (UAE-25) și la 50 °C (UAE-50), toate concepute pentru a separa compușii polifenolici din deșeurile de coajă de molid. De asemenea, a fost luat în considerare un procedeu de extracție asistată de ultrasunete (UAE) aplicat particulelor de coajă cu diferite dimensiuni (UAE-PS) și extracția în absența ultrasunetelor (No-UAE). Studiul a fost finalizat cu ajutorul unei evaluări a ciclului de viață pentru a evidenția atât beneficiile, cât și impacturile de mediu.

Parametrii principali ai procesului și randamentele compușilor polifenolici sunt prezentați în Tabelul 5.1.

Tabel 5.1 Parametrii de extracție și randamentul compușilor polifenolici (Bârjoveanu și colab., 2020)

Nr. experimente	Tipul de extracție	Solvent	Timp, min	Temperatura, °C	TPC, mg GAE/g coajă
<b>Proces de extracție convențională</b>					
1	Extracția cu etanol în Soxhlet (SE)	Etanol 70 % v/v	394	78,37	12,39
2	Extracție alcalină solid-lichid (NaOH-SLE)	NaOH 1 %	60	90	21,66
3	UAE la 50 °C (UAE -50)	Etanol 70 % v/v	60	50	19,1

Nr. experimente	Tipul de extracție	Solvent	Timp, min	Temperatura, °C	TPC, mg GAE/g coajă
<b>Proces de extracție alternativ - UAE</b>					
4	fără UAE	Etanol 70 % v/v	60	50	11,23
5	UAE la 25 °C (UAE -25)	Etanol 70 % v/v	60	25	13,68
6	UAE efectuat pentru diferite dimensiuni ale particulelor (UAE -PS)	Etanol 70 % v/v	60	50	2,82-29,51

### Unitatea funcțională a studiului ECV

Pentru acest studiu, unitatea funcțională a fost definită ca randament al compușilor polifenolici, exprimat în echivalenți mg de acid galic (GAE)/g coajă de molid.

### Limitele sistemului

Acest studiu este o abordare de tip „**cradle-to-gate**” considerând limitele sistemului prezentate în Figura 5.3. Limitele sistemelor includ operații și procese legate de: prelucrarea mecanică a cojii de molid (măcinare și sortare), procese de extracție și unele operații post-extracție: recuperare de solvent pentru extracțiile SE și UAE și pentru separarea fracției solide prin centrifugare.

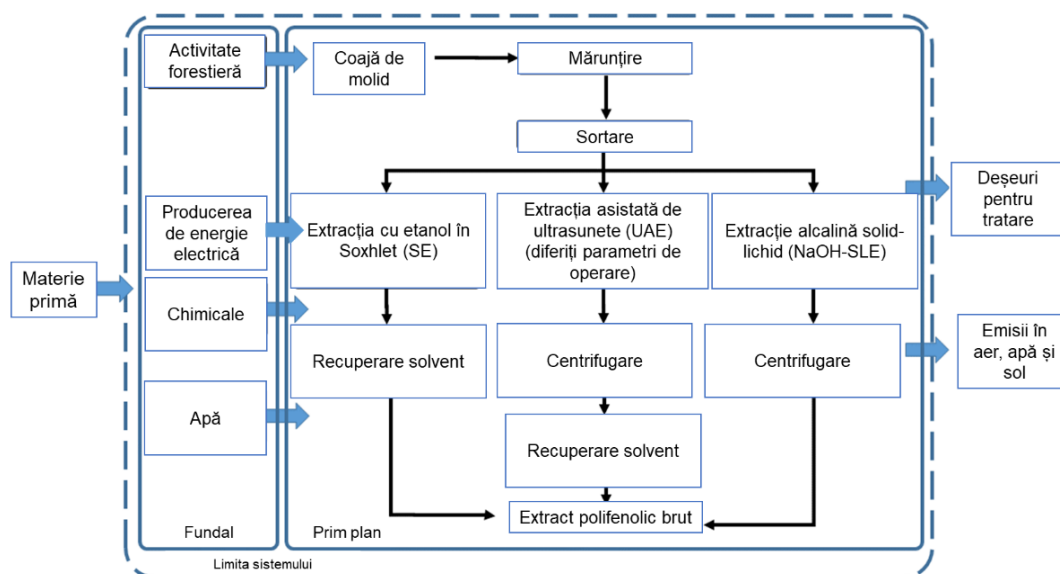


Figura 5.3 Limitele sistemului ECV (Bârjoveanu și colab., 2020)

## 2. Inventarul Ciclului de viață (ICV)

Inventarul ciclului de viață a fost modelat ținând cont de cantitățile prezentate în Tabelul 5.2. Structura intrărilor, ieșirilor din inventar, precum și impacturile asociate acestora au fost obținute din baza de date Ecoinvent 3.5 cu ajutorul software-ului Simapro 9 (Pre-Consultant).

Consumul de energie electrică a fost determinat prin înregistrarea timpului de funcționare al fiecărui echipament împreună cu puterea sa. Pentru calcularea consumului de energie utilizat de dispozitivele de încălzire termoreglate s-a aplicat ecuația 5.2, iar pentru calcularea consumului de energie pentru menținerea temperaturii proceselor de extracție s-a utilizat ecuația 5.3 (Marimón-Bolívar și colab., 2018).

$$Q_a = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (5.2)$$

$$Q_m = hc \cdot A \cdot \Delta T \quad (5.3)$$

Unde:

$Q_a$  = energia necesară pentru încălzire (kWh);

$Q_m$  = energie pentru menținerea temperaturii necesare (kWh);

$m$  = masa fluidului încălzit (kg);

$C_p$  = căldura specifică (kW / kg\*K);

$hc$  = coeficientul global de transfer termic (W/m<sup>2</sup>\*K);

$A$  = suprafața încălzită;

$\Delta T$  = diferență de temperatură (grade).

Inventarul are în vedere mixul de energie electrică din România din anul 2014, care cuprinde următoarele surse primare: 26,38 % cărbune, 11,64 % gaz, 18,23 % energie nucleară, 31,71 % energie hidroelectrică, 9,76 % energie eoliană, 1,57 % energie solară, și 0,65 % biomasă. Inventarul de substanțe chimice și cantitățile de solvenți au fost determinate experimental înainte/după fiecare experiment. Inventarul ciclului de viață a inclus operațiuni specifice de laborator și procese de extracție. Analiza noastră nu a inclus nicio separare sau concentrare suplimentară a compuși polifenolici din faza lichidă. Mai mult, evaluarea nu include procesele de infrastructură legate de producția de echipamente la scară de laborator pentru extracția sau caracterizarea compuși polifenolici. În plus, analiza noastră nu a inclus transportul pentru niciun material implicat în inventar din cauza lipsei de date. Toate intrările de inventar au fost raportate la această unitate funcțională.

### 1.3. Evaluarea Impactului Ciclului de viață (EICV)

Evaluarea impactului ciclului de viață a fost efectuată la nivel de caracterizare prin utilizarea metodei ReCiPe 2016 la punctul de mijloc. Această metodă de evaluare a impactului conține 18 categorii de impact (Bârjoveanu și colab., 2020). Cu toate acestea, rezultatele evaluării impactului ciclului de viață au fost validate cu ajutorul altor metode de evaluare a impactului, cum ar fi modelul IPCC (IPCC 2014) pentru impactul schimbărilor climatice sau UseTox 2.02 (Fantke) pentru categoriile legate de toxicitate.

Tabel 5.2 Date privind inventarul ciclului de viață pentru procesele de extracție (Bârjoveanu și colab., 2020)

Nume de intrare	Porcese eco-invent	Unitate de măsură	Cantitate				Observații
			Extracția în Soxhlet (SE)	Extracție alcalină (NaOH-SLE)	UAE la 50 °C (UAE-50)	UAE scară de laborator	
<b>INTRĂRI</b>							
coajă de molid	coajă uscată, producție de coajă, rășinoase, la gater	g	0,08071	0,13850	0,15707 (0,07309)	0,05236	Măsurat
cartuș de extracție	hârtie Kraft, nealbită, la fabrică	g	0,02752				Măsurat
soluție NaOH (pur)		g		0,01398			Măsurat La extracție s-a utilizat soluție de NaOH 1 %
etanol (pur)	etanol din etilenă, la fabrică	g	0,89153		0,86749 (1,211)	0,00289	Măsurat La extracție s-a utilizat soluție de etanol 70 %
electricitate pentru încălzire	electricitate	kWh	0,02750	0,061	0,0066 (0,0023)		Calculat pe baza puterii nominale și a condițiilor de funcționare luând în considerare ecuațiile 2 și 3
energie termică pentru încălzire	căldură, scară mică, coaja de lemn, cuptor 30 kW	MJ				0,00080	Estimată luând în considerare un cuptor de încălzire (30 kW) cu o eficiență termică de 82 %
electricitate pentru generare de ultrasunete	electricitate	kWh			0,00314 (0,00438)	0,00010	Calculat pe baza puterii nominale și a condițiilor de funcționare
electricitate pentru recuperare etanol	electricitate	kWh	0,0011		0,0011		Calculat pe baza puterii nominale și a condițiilor de funcționare luând în

Nume de intrare	Porcese eco-invent	Unitate de măsură	Cantitate				Observații
			Extracția în Soxhlet (SE)	Extracție alcalină (NaOH-SLE)	UAE la 50 °C (UAE-50)	UAE scară de laborator	
							considerare ecuațiile 2 și 3
energie termică pentru recuperare etanol	căldură, scară mică, coaja de lemn, cuptor 30 kW	MJ				0,00066	Estimată având în vedere: o rată de recuperare a etanolului de 95 %, un cuptor de încălzire (30 kW) cu o eficiență termică de 82 %/ estimată
energie centrifugă	electricitate	kWh		0,00148	0,00049 (0,00068)	0,00002	Calculat pe baza puterii nominale și a condițiilor de funcționare
apa (ca mediu de transfer termic)	apă	L	0,39548		0,15707		Măsurat
<b>IEȘIRI</b>							
polifenoli		mg	1	1	1	1	
etanol evaporat, emisii în atmosferă	etanol	g	0,17700			0,00014	Calculat pentru experimente din bilanțului masei Estimată pentru scenariul de extindere la scară de laborator (5 % pierderi)
etanol recuperat	etanol din etilenă, la fabrică	g	0,71322		0,82411 (1,15062)	0,00275	Se consideră o rată de recuperare a etanolului de 95 %
deșeu solid	deșeuri de lemn	g	0,08830	0,09234	0,06283 (0,08771)	0,02094	Calculata din bilanțul masei
apă uzată		L				0,00157	Estimat



## 1.4. Interpretarea rezultatelor

Profilurile generale de mediu pentru experimentele de extracție sunt exprimate ca procent din impactul total într-o categorie de impact dată (folosind abrevierile prevăzute în Tabelul 5.3). În ceea ce privește profilurile de mediu (Figura 5.4 a–c), se poate observa că cel mai important contribuitor de impact din toate categoriile este energia electrică.

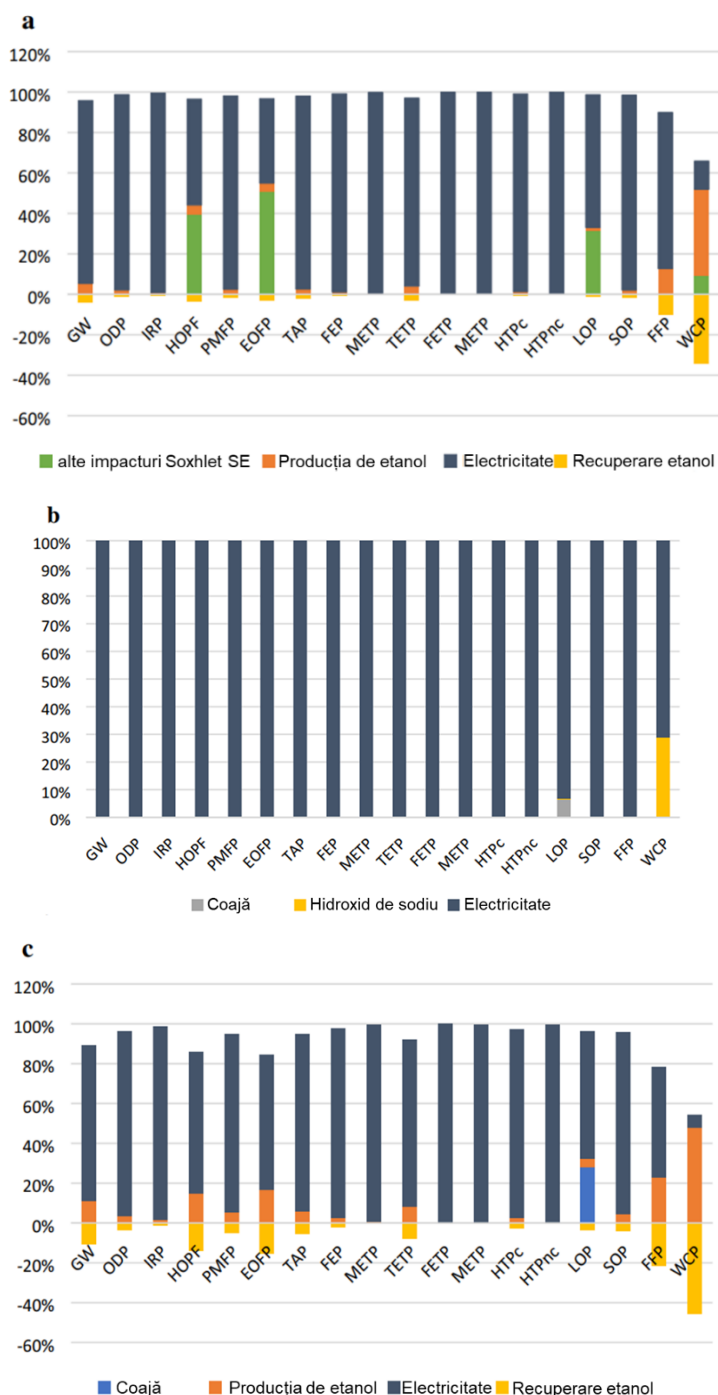


Figura 5.4 (a) Profilul de mediu al procesului de extracție Soxhlet; (b) Profilul de mediu al procesului de extracție cu NaOH; (c) Profilul de mediu al procesului de extracție UAE (Bârjoveanu și colab., 2020)

Un alt contribuabil de remarcă la impactul generat este solventul (etanol) care are un impact semnificativ în potențialul de formare a oxidanților fotochimici (categoriile HOPF

și EOFP) datorită emisiilor directe în timpul procesului de extracție și a procesului de producție de etanol care are un impact semnificativ asupra epuizării resurselor fosile (FFP) și categoriilor de utilizare a apei (WCP). Impacturile legate de producția de etanol sunt totuși contracarate într-o oarecare măsură prin recuperarea etanolului (valori negative în Figura 5.4 a,c), dar această reducere a impactului vine cu impacturi sporite legate de energie: (27,55 % pentru procesul UAE-50 și 6 % pentru extracția Soxhlet).

Chiar dacă procesul NaOH-SLE a dovedit cel mai mare randament în polifenoli, impacturile sale asupra mediului sunt considerabil mai mari decât cele ale procesului de extracție UAE-50. Acest lucru dovedește performanța de mediu mai bună a extracției asistată de ultrasunete în comparație cu celelalte două procese de extracție. Trebuie subliniat că această comparație se bazează pe date din experimente realizate în condiții operaționale similare.

În timpul experimentelor de proces utilizând procesul de extracție asistată de ultrasunete s-au investigat diferiți parametri operaționali, și anume: temperatura de extracție și dimensiunile particulelor din coajă de molid. Comparațiile acestor profiluri de mediu sunt prezentate în Figura 5.5 a,b. În general, extracția compușilor polifenolici la temperaturi mai ridicate duce la randamente mai mari de compuși polifenolici, așa cum au constatat Lazăr și colab., (2016) și aceasta se traduce printr-o scădere cu 11-12 % a impactului în majoritatea categoriilor, dar există și categorii în care impacturile scad cu 31 % (consum de apă) sau 37 % (formarea de ozon, sisteme terestre) Figura 5.5 a.

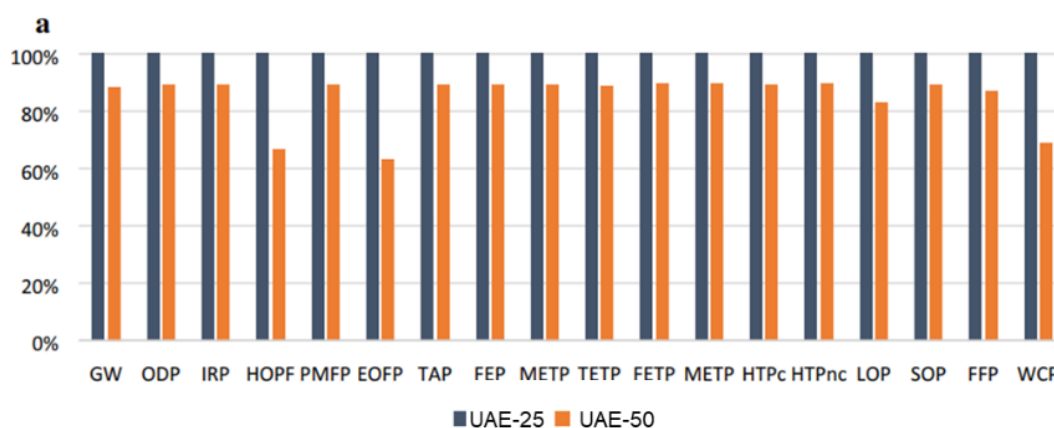


Figura 5.5 (a) Profilurile de mediu ale procesului UAE la 25°C

În profilurile de mediu prezentate în Figura 5.5 b, unde cele mai mici impacturi se datorează celor mai mici dimensiuni ale particulelor (<0,25 mm), urmate de particule mai mari de 1 mm.

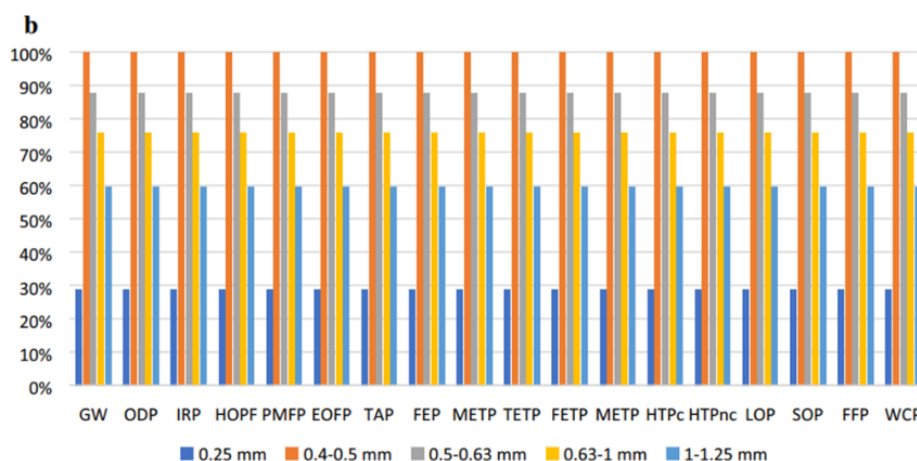


Figura 5.5 (b) Profilurile de mediu ale procesului UAE pentru diferite dimensiuni de particule ale cojii de molid (Bârjoveanu și colab., 2020)

De asemenea se poate observa că impacturile cresc odată cu scăderea dimensiunii particulelor. Potrivit datelor obținute (Pătrăuțanu și colab., 2019), aceasta se datorează densității mai mici a particulelor mai mici, care tind să se acumuleze la suprafața băii de ultrasunete și, prin urmare, nu sunt supuse aceluiași transfer de energie cu ultrasunete ca și particulele din cea mai mare parte a volumului de lichid.

### Scenariu de aplicare a procesului UAE-50 la scară pilot sau industrială

Așa cum s-a prezentat anterior, principalele impacturi asupra mediului observate pentru extracția compușilor polifenolici din coaja de molid la scară de laborator sunt legate de utilizarea energiei electrice, în principal în scopuri de încălzire (66 % pentru încălzirea băii de extracție și 21 % pentru recuperarea solventului). Acest aspect din profilul de mediu a dus la implementarea unui scenariu care ia în considerare simularea procesului UAE-50 (de la 3 g la 300 g de coajă de molid și a volumului de la 30 mL la 30 L) împreună cu schimbarea sursei de energie pentru procesele de încălzire.

Pentru acest scenariu, s-a propus înlocuirea electricității utilizată ca sursă de încălzire (în experimentele de laborator) cu biomasa reprezentată de coaja de molid (kg masă uscată, având 50 % umiditate) ca și combustibil într-un cuptor de 30 kW (72 % eficiență)

Pentru acest scenariu, alți parametri de extracție se referă la valorile optime obținute în timpul experimentelor de laborator (19,1 mg GAE/g randament de compuși polifenolici din coaja de molid, temperatura de extracție 50 °C, timp de extracție 45 minute, dimensiuni ale particulei de 1 mm, regim de ultrasonare continuă). Atunci când se compară cazul experimental UAE-50 (căldură din electricitate) cu datele scenariului (căldură din biomasă), se observă clar că după înlocuirea sursei de căldură impactul de mediu este mult mai mic în majoritatea categoriilor (Figura 5.6).

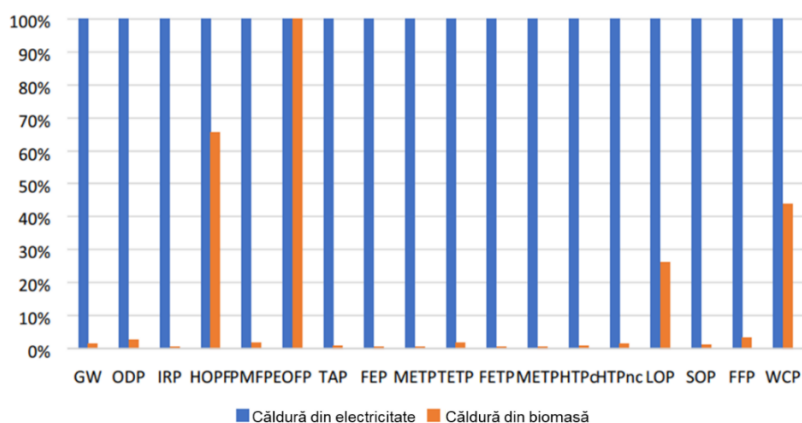


Figura 5.6 Compararea scenariilor UAE-50 față de UAE la scară pilot (Bârjoveanu și colab., 2020)

Un interes deosebit este datorat potențialului de încălzire globală care scade cu 96 %, în mare parte datorită unui consum energetic mic, dar și datorită emisiilor mai mici, în special în categoria GW, unde toate emisiile de combustie sunt biogene. Acest scenariu de transpunere la scară pilot generează un profil de impact complex asupra mediului (Figura 5.7), care nu mai este dominat de consumul de energie electrică pentru încălzire, ci de etanolul utilizat ca solvent. Se poate observa că, prin recuperarea solventului, pot apărea beneficii de mediu. Mai mult, emisiile directe de etanol în atmosferă (din cauza pierderilor în timpul extracției și recuperării) generează impacturi considerabile în categoriile legate de reducerea ozonului (ODP) ceea ce sugerează că este necesar implementarea măsurilor pentru a diminua aceste impacturi.

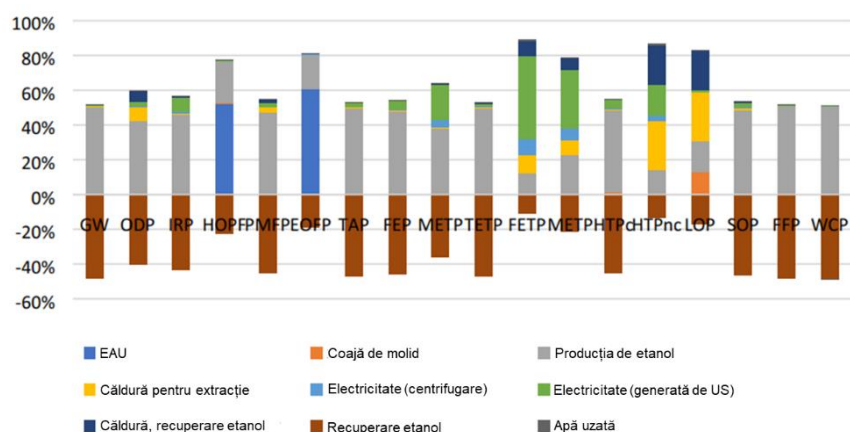


Figura 5.7 Profilul scenariului de extindere a proceselor din UAE-50 (Bârjoveanu și colab., 2020)

Considerarea posibilităților de aplicare la scară pilot a procesului de extracție UAE-50 prezentat în acest studiu a fost util în demonstrarea faptului că optimizarea condițiilor de lucru la scară de laborator și o proiectare atentă poate duce la îmbunătățirea performanțelor de mediu.

## CAPITOLUL 6

### CONVERSIA TERMOCHIMICĂ A DEȘEULUI VEGETAL EPUIZAT ȘI A COMPONENTILOR PRIMARI REZULTAȚI DIN BIORAFINAREA PRIMARĂ

Conversia termochimică a energiei prezente în biomasa vegetală poate fi obținută prin diverse procedee precum arderea, piroliza, gazeificarea, etc. Piroliza este un procedeu de conversie termochimică a materiei organice, numită și distilare uscată, care se bazează pe transformarea biomasei prin intermediul căldurii, în urma unei lipse acute de oxigen. În urma procesului de piroliză rezultă fracții solide, lichide și gazoase care pot fi caracterizate și funcționalizate pentru diverse aplicații.

#### 6.1. Conversia termochimică a cojii de molid și a deșeului vegetal epuizat

Procesul de piroliză constă în uscarea biomasei la 100 °C urmată de încălzirea la temperaturi cuprinse între 300-700 °C, cu scindarea endotermă a legăturilor chimice din biomasă și formare de compuși volatili, lichizi și reziduu carbonic (Portha și colab., 2017).

Materialul vegetal rezultat după separarea extractibilelor în prima etapă de biorafinare a fost supus conversiei prin piroliză în cea de a doua etapă a procesului.

**Experimentele de piroliză** privind valorificarea substratului epuizat rezultat din prima etapă de biorafinare au fost realizate într-un reactor de sticlă cu un diametru interior de 30 mm și o lungime totală de 350 mm.

În fiecare experiment de piroliză au fost utilizate 10 g de probă. Temperatura inițială de la care s-a pornit încălzirea a fost temperatura camerei. Viteza de încălzire a fost de 10 °C/min, până la temperatura de degradare finală de 550 °C, care a fost menținută pentru 15 minute. Produsele volatile de piroliză au fost condensate într-un refrigerent răcit de o baie termostată la -15 °C și colectate într-o eprubetă aflată pe baie de gheață. Frația apoasă a fost separată de fracția de ulei pentru caracterizarea în detaliu prin cromatografie în fază gazoasă. S-a utilizat dietil eter ca solvent pentru extracția majorității compușilor organici din faza apoasă și pentru colectarea fracției de ulei rămasă aderentă pe zonele reci ale reactorului. Eterul dietilic a fost evaporat aproape total din fracțiile apoase/ulei înainte de analiza GC.

Pentru a ușura descrierea variantelor experimentale s-au folosit următoarele coduri:

**PA-** Coajă de molid inițială, netratată;

**PA-ToIEtOH** - Coajă de molid extrasă cu amestec toluen 99% - alcool etilic 96% (1:2 v/v);

**PA-UsEtOH** - Coajă de molid extrasă cu alcool etilic 70 % asistată de ultrasunete;

**PA-NaOH** - Coajă de molid extrasă cu alcalii diluate (soluție NaOH 1 %).

### **6.1.1. Determinarea randamentului procesului de piroliză**

Randamentele produselor de piroliză a biomasei la 550 °C au fost de aproximativ: 15-20 % gaze, 26-27 % fracție apoasă, 15-23 % bio-ulei și 34-37 % biocărbune.

Compoziția fracțiilor de ulei și a celei apoase obținute din piroliza biomasei utilizate în acest studiu a fost caracterizată prin cromatografie în fază gazoasă (GC) și descrisă prin metoda NP gram.

### **6.1.2. Caracterizarea fracțiilor lichide utilizând GC-MSD**

#### **6.1.2.1. Caracterizarea fracțiilor apoase utilizând GC-MSD**

Analiza calitativă prin cromatografie GC-MSD este o tehnică care a oferit informații cu privire la potențialii compuși organici formați prin degradarea termică a cojii de molid. Identificarea compușilor prezenți în fracțiile apoase s-a realizat cu ajutorul bazei de date NIST14 (Institutul Național de Standarde și Tehnologie, SUA).

Acidul acetic reprezintă principalul produs existent în fracția apoasă de piroliză. Acest compus se formează prin descompunerea termică a tuturor celor trei componente principale ale biomasei, poate proveni din eliminarea grupărilor acetil legate inițial de unitățile de xiloză (Părpărită și colab., 2014). În cantități mai mici față de acid acetic, dar destul de importanți ca și compuși identificați în fracțiile apoase sunt: **levoglucosanul** și **hidroxiacetona**.

Deși fracția apoasă conține cantități semnificative de compuși sunt încă date insuficiente în literatura de specialitate pentru caracterizarea acesteia, accentul fiind asupra fracției de ulei.

#### **6.1.2.2. Caracterizarea fracțiilor de ulei utilizând GC-MSD**

Acidul acetic, guaiacolul și homoguaiacolul reprezintă principalii compuși în fracția de ulei. Interesant este faptul că tehnica extracției asistată de ultrasunete îmbunătățește conținutul relativ al fenolilor și guaiacolilor. Acidul acetic, aldehida succinică, maltolul, guaiacilacetona și acidul homovanilic sunt compuși cu polaritate mai ridicată, care partiționează preferențial în fracția apoasă, dar, la echilibru, rămân și în fracția de ulei.

Extracția asistată de ultrasunete modifică compoziția chimică a cojii de molid și are potențialul de a contribui la creșterea producției de substanțe chimice derivate din biomasă. Pre-tratarea cu ultrasunete este o abordare fezabilă pentru creșterea randamentului bio-ulei din coaja de molid prin conversia termo-chimică. Aceasta reprezintă o abordare nouă a pirolizei biomasei și poate servi ca referință valoroasă pentru optimizarea aplicării UAE pentru pretratarea materialului.

### 6.1.3. Caracterizarea globală a produselor lichide utilizând metoda NP- gram

Distribuția compușilor în uleiurile de piroliză a fost descrisă prin curbele NP-gram (NP - normal parafine). Aceste curbe reprezintă aria procentuală totală a picurilor compușilor având timpul de retenție în intervalul dintre două normal parafine succesive, în funcție de indicele de carbon al normal parafinei din capătul superior al intervalului. În Figura 6.5 sunt prezentate curbele NP-gram pentru fracțiile apoase.

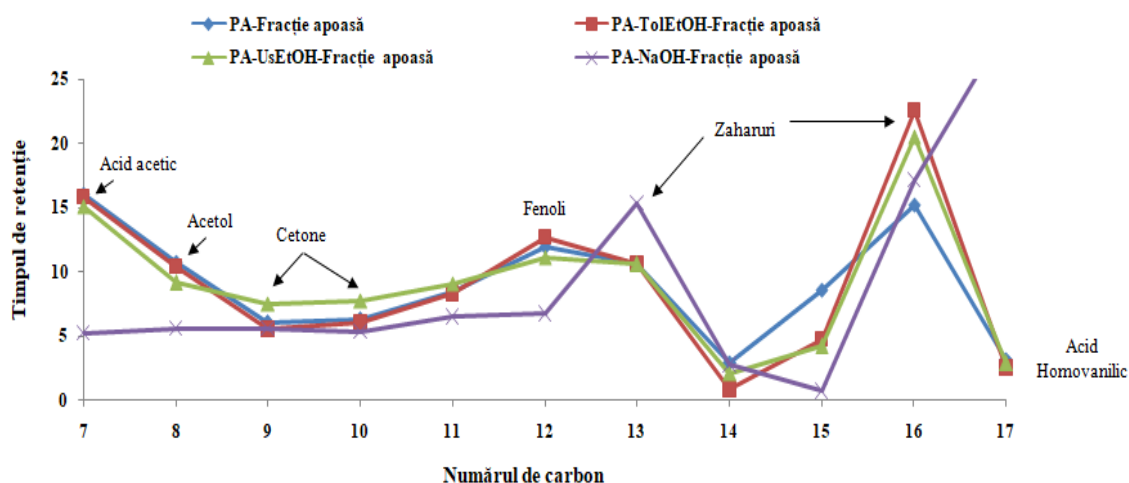


Figura 6.5 Distribuția compușilor în fracțiile apoase de piroliză obținute din biomasele studiate

Două picuri majore au fost observate în curbele NP-gram, la n-C7 (acid acetic) pentru probele PA, PA-TolEtOH și PA-USEtOH, la n-C16 (zaharuri) pentru PA-TolEtOH și PA-USEtOH și la n-C17 pentru PA-NaOH. Diferențe pot fi observate la n-C7 unde pentru proba NaOH 1 % cantitatea de acid acetic este mai mică, iar la n-C13 (zaharuri) și n-C17 (acid homovanilic) cantitatea a fost mare față de restul probelor.

În curbele NP-gram ale fracțiilor de ulei (Figura 6.6) se observă un pic major la n-C13 pentru toate cele 4 probe, acesta fiind reprezentat de fenoli.

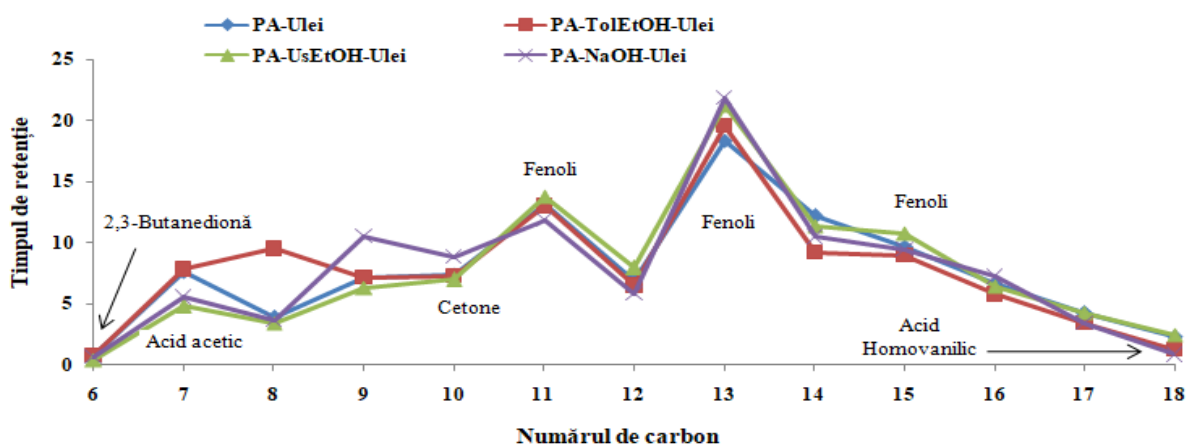


Figura 6.6 Curbele NP-gram pentru fracțiile de ulei

Diferențe pot fi semnalate pentru proba PA-TolEtOH care prezintă cantități mai mari de toluen la n-C8 (timp de retenție de 4,5 min), care poate proveni din solventul rezidual utilizat pentru extracție.

## **6.2. Conversia termochimică a produselor rezultate din descompunerea termică a componentelor primari**

**Experimentele de piroliză** privind valorificarea componentelor principali dozați din coaja de molid au fost realizate într-un reactor de sticlă cu un diametru interior de 6 mm și o lungime totală de 350 mm. În fiecare experiment de piroliză au fost utilizate 0,6 g de probă. Temperatura inițială a fost temperatura camerei. Viteza de încălzire a fost de 10 °C/min, până la temperatura de degradare finală de 550 °C, care a fost menținută pentru 15 minute. Produsele volatile de piroliză au fost antrenate cu un curent de azot și colectate într-un flacon răcit de o baie termostată la -15 °C. Faza apoasă a fost separată de fracția de bio-ulei pentru a fi caracterizată în detaliu prin cromatografie în fază gazoasă.

S-a utilizat dietil eter ca solvent pentru extracția majorității compușilor organici din faza apoasă și pentru colectarea fracției de ulei din părțile reci ale reactorului. Eterul dietilic a fost evaporat din fracțiile apoase/ulei înainte de analiza GC.

### **6.2.1. Caracterizarea fracțiilor de ulei utilizând GC-MSD**

#### **6.2.1.1. Caracterizarea produselor rezultate din descompunerea termică a hemicelulozelor**

Acidul acetic (32,81 %) reprezintă principalul compus rezultat din categoria acizilor. Guaiacolul (4,53 %) reprezintă compusul din categoria fenolilor identificat în cea mai mare cantitate, 2-furanmetanolul (4,34 %) din categoria furanilor iar 1-hidroxi-2-butanonă (3,67 %) din categoria cetonelor. Alți compuși identificați în cantitate mare sunt: hidroxiacetone (4,71 %) urmat de butirolactonă (4,24 %).

#### **6.2.1.2. Caracterizarea produselor rezultate din descompunerea termică a celulozei**

2,4-dimetilfenol (8,70 %) a fost principalul compus din clasa fenolilor, urmat de guaiacol (5,42 %) și m-cresol (2,65 %). Cetonele identificate în cea mai mare cantitate au fost: 2-metil-2-ciclopentanonă (2,25 %), 3-metil-2-ciclopentanonă (1,95 %), și 3,4-dimetil-2-ciclopentanonă (1,61 %).



### 6.2.1.3. Caracterizarea produselor rezultate din descompunerea termică a ligninei

Guaiacolul (9,29 %) reprezintă principalul compus din categoria fenolilor obținut în urma degradării termice a ligninei, urmat de homoguaiacol (8,84 %), catechină (5,82 %), 4-metilcatecol (4,70 %) și 3-metilcatecol (2,94 %). Acidul acetic (4,40 %) este un compus majoritar, obținut în urma degradării termice a ligninei.

Compoziția complexă a produselor de piroliză oferă posibilitatea de a obține substanțe chimice și/sau combustibili atât din substratul epuizat rezultat în urma extracțiilor cu diverși solvenți dar și din compușii principali din coajă (hemicelululoze, celuloză și lignină).

## CAPITOLUL 7

### APLICAȚII ALE BIOPRODUSELOR OBȚINUTE ÎN PROCESUL DE BIORAFINARE ȘI EVIDENȚIEREA UTILIZĂRII EFICIENTE ȘI DURABILE A RESURSELOR

În urma proceselor de **biorafinare primară** rezultă bioproduse de tipul: **compuși polifenolici** obținuți în urma proceselor de extracție și/sau **componenți primari** în urma fracționării biomasei inițiale. În urma proceselor de **biorafinare secundară** rezultă **produse lichide** și **solide** pentru care s-au evidențiat diferite utilizări.

### 7.2. Aplicații ale bioproduselor obținute în etapa de biorafinare secundară

#### 7.2.2. Aplicații pentru fracția solidă (biocărbune)

Biosorbția metalelor grele din soluții apoase joacă un rol important în controlul poluării apei, iar în ultimii ani, utilizarea materialelor adsorbante cu costuri reduse și eficiente a dobândit un interes considerabil. Astfel de biosorbenți sunt, în mare parte, abundenți în mod natural sau sunt obținuți din deșeurile de biomasă, iar unii dintre aceștia au caracteristici excelente de biosorbție. De aceea biosorbția este o metodă promițătoare de tratare a apelor uzate care conțin ioni de metale și poate fi utilizată cu succes pentru aplicații industriale.

În acest sens, a fost testată capacitatea de biosorbție a fracției solide rezultate din conversia termochimică a cojii de molid în vederea îndepărtării unui contaminant toxic precum Pb(II). Din datele publicate până acum în literatură, acesta este primul studiu în care un biocărbune obținut din coaja de molid (*Picea Abies*) este utilizat pentru îndepărtarea prin biosorbție a acestui poluant din soluții apoase.

Experimentele au fost efectuate urmând un protocol de testare larg utilizat în comunitatea științifică pentru acest tip de studii. Toate experimentele au fost realizate în

duplicat, în regim staționar și tehnica de analiză utilizată pentru determinarea concentrației de plumb din soluția inițială, cât și din supernatant după timpul de contact cu biocărbunele, a fost Spectrometria de Absorbție Atomică, AAS.

## Studiul de biosorbție

### Efectul pH-ului

Testele au fost efectuate cu soluție de 20 mg Pb(II)/L, la valori ale pH-ului (2, 3,5 și 5), folosind 0,25 g/L biocărbune cântărit cu precizie. pH-ul a fost monitorizat în mod regulat și reajustat, atunci când a fost necesar, pentru a menține o valoare constantă ( $\pm 0,5$ ).

Pe măsură ce pH-ul crește, are loc deprotonarea grupelor funcționale, forțele de repulsie dintre ionii  $H_3O^+$  și Pb(II) scad, în timp ce accesul poluantului la centrul activ devine mai ușor. Capacitatea adsorbanților de a reține metalele grele crește în general odată cu creșterea pH-ului fără o dependență liniară. Cu toate acestea, la un pH prea mare se favorizează reacția de precipitare a metalului. Astfel, în intervalul de pH de 2 - 5 a existat o creștere a cantității de Pb adsorbit (II) de la 0,83 la 23,36 mg/g (Figura 7.5).

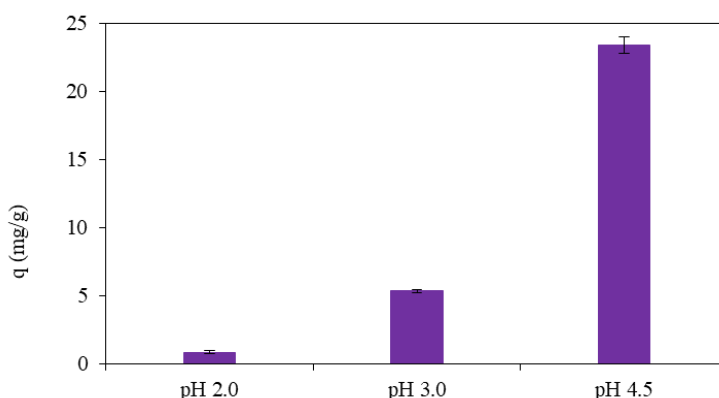


Figura 7.5 Cantitatea de Pb(II) adsorbită,  $C_0 = 20$  mg/L,  $C_s = 0,25$  g/L, pH diferit (Ungureanu și colab., 2022)

La pH-ul nativ al soluției de plumb (5-5,5), biosorbția datorată atracției electrostatice și/sau chelației poate fi responsabilă pentru îndepărtarea unor cantități mari de ioni poluanți. În consecință, pH-ul soluțiilor de Pb(II) nu va fi schimbat în teste experimentale de biosorbție ulterioare. Acest lucru evită costurile de control al pH-ului înainte și după proces.

### Efectul dozei de adsorbant

Experimentul a fost efectuat pentru 20 mg/L Pb(II) concentrație inițială ( $C_0$ ), 4 ore ca timp de experimentare, pH 5 și valori ale dozei de adsorbant de 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 și 8,0 g/L. După 4 ore, probele au fost filtrate și s-au măsurat concentrațiile de plumb în fază lichidă. Cantitatea maximă adsorbită de 38,17 mg/g corespunde unei doze de biocărbune

de 0,25 g/L, scăzând progresiv la 1,755 mg/g pentru o doză de 8,0 g/L. Totodată, la 0,25 g/L de biocărbune folosit, eficiența de îndepărtare are cea mai mică valoare, dar totuși importantă de aproape 70 %, crescând progresiv odată cu creșterea dozei de biosorbant până la peste 95 % pentru doze de biosorbent de 4 sau 8 g/L.

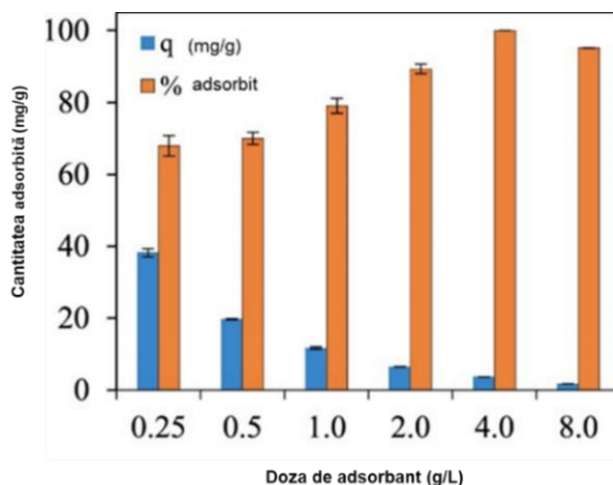


Figura 7.6 Cantitatea adsorbită de Pb(II),  $C_0 = 20$  mg/L, pH 5, doză inițială diferită de biocărbune (Ungureanu și colab., 2022)

Pe baza acestor date, experimentele au fost efectuate luând în considerare o doză de sorbent pe bază de deșeuri (coajă de molid) de 0,25 g/L.

### Studiu cinetic al procesului de adsorbție

Studiile cinetice au fost efectuate la pH 5. Suspensiile au fost agitate pentru diferiți timpi prestabiliți (5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 min) pentru a obține scăderea concentrației de Pb(II). Pentru a evalua efectul dozei inițiale de biosorbent asupra parametrilor cinetici, au fost testate două concentrații inițiale ( $C_0$ ) de Pb(II) 20 mg/L și 50 mg/L și o doză de sorbent ( $C_s$ ) 0,25 g/L. Figura 7.7 prezintă efectul timpului ( $t$ ) de reacție asupra capacității biocărbunelui de reținere a ionii de Pb(II).

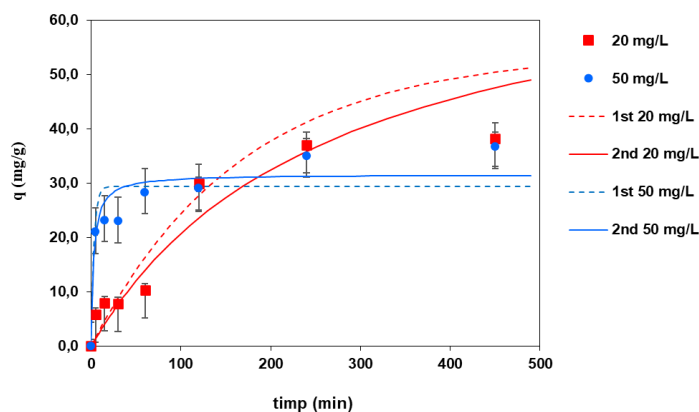


Figura 7.7 Cinetica pentru biosorbția Pb(II) pe biocărbune din coajă de molid la diferite concentrații inițiale de 20 și 50 mg/L Pb, doza de biocărbune 0,25 g/L, temperatura 22 °C și modelul cinetic de ordin pseudo-unu și modelul cinetic de ordin pseudo-doi (Ungureanu și colab., 2022)

Adsorbția plumbului este un proces destul de rapid, timp necesar pentru a ajunge foarte aproape de atingerea echilibrului a fost de aproximativ 120 de minute. După aproximativ 4 ore de contact, nu apar modificări semnificative pentru cantitatea de plumb adsorbită de biocărbune.

Modelele cinetice Lagergren de ordin pseudo-unu și de ordin pseudo-doi (Ho și colab., 1996), au fost verificate pentru datele experimentale, obținute folosind software-ul CurveExpert Professional, iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 7.6. Modelul cinetic de ordin pseudo-unu consideră că suprafața biosorbentului este omogenă, centrul activi având aceeași afinitate pentru ionul metalic.

Tabel 7.6 Parametri pentru modelul cinetic de ordin pseudo-1 și ordin pseudo-2 pentru biosorbția Pb(II) de către biocărbune la diferite concentrații inițiale de poluant (pH 5, 0,25 g/L biocărbune, 22 °C) (Ungureanu și colab., 2022)

$C_0$ (mg/L)	Modelul cinetic de ordin pseudo-1				Modelul cinetic de ordin pseudo-2			
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{eq}$ (mg/g)	$R^2$	SE	$k_2 \cdot 10^3$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$q_{eq}$ (mg/g)	$R^2$	SE
20	$0.009 \pm 0.002$	$40.5 \pm 3.9$	0.95	3.74	$0.14 \pm 0.08$	$52.5 \pm 8.4$	0.94	4.13
50	$0.19 \pm 0.09$	$29.8 \pm 2.2$	0.83	5.06	$6.8 \pm 3.3$	$32.46 \pm 2.09$	0.91	3.77

Pentru o concentrație inițială de Pb(II) de 20 mg/L, modelul cinetic de ordin pseudo-unu a oferit o suprapunere puțin mai bună, cu un coeficient de corelație mai mare, eroare standard (SE) mai mică și valori precise pentru cantitățile adsorbite la echilibru ( $q_e$ ) mai aproape de datele experimentale.

Totuși, pentru o concentrație inițială a soluției de Pb(II) de 50 mg/L, modelul cinetic de ordin pseudo-doi descrie mai bine datele experimentale, cu o eroare standard (SE) mai mică, un coeficient de corelație mai bun și o capacitate de adsorbție mai apropiată de cea experimentală. Se pare că odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției de plumb, mecanismul de biosorbție se modifică, trecând de la difuzie prin interfață la o chemosorbție în care cantitatea adsorbită este dependentă de capacitatea de adsorbție și nu de concentrația de adsorbat (Hall și colab., 1966).

## Studiu de echilibru

Studiul de echilibru oferă informații despre afinitatea biocărbunelui față de ionii Pb(II) și indică capacitatea maximă de adsorbție care poate fi realizată. Izoterma de sorbție a fost determinată la  $\text{pH } 5 \pm 0,5$ , folosind o doză de biocărbune de 0,25 g/L (cântărit cu precizie pentru fiecare probă) și la o temperatură de 22 °C.

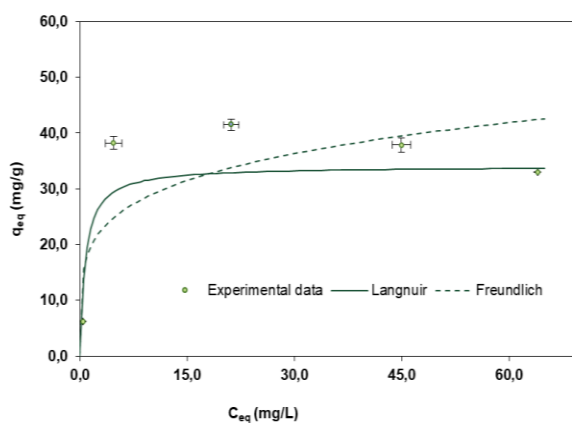


Figura 7.8 Izoterma de echilibru pentru biosorbția Pb(II) pe biocărbune din coaja de molid la pH 5, 0,25 g/L adsorbant și 22 °C (Ungureanu și colab., 2022)

Concentrația de plumb a variat între 7,5 și 100 mg/L. Studiile de echilibru au fost efectuate în baloane Erlenmeyer și volumul de soluție de Pb(II) din fiecare balon a fost de 25 mL. După ce s-a atins punctul de echilibru (aproximativ 4 ore), s-a determinat concentrația de plumb rezidual (C) și s-a calculat cantitatea de Pb adsorbită pe unitatea de masă a biocărbunelui (q). Deși, în acest caz, C corespunde concentrației de plumb de echilibru (C<sub>e</sub>) și q cantității absorbite de echilibru (q<sub>e</sub>).

Cele mai frecvent utilizate modele de echilibru, Langmuir (1918) și Freundlich (1906), au fost adaptate la datele experimentale prin regresie neliniară folosind software-ul CurveExpert. Tabelul 7.7 prezintă parametrii calculați pentru ambele modele. Erorile standard ale modelului (SE) și coeficientul de corelație (r) sunt prezentate ca parametri statistici pentru a evalua adaptarea modelului la datele experimentale.

Tabel 7.7 Parametrii obținuți din armăturile modelelor de echilibru pentru modelele Langmuir și Freundlich pentru biosorbția Pb(II) de către biocărbunele din coaja de molid la diferite concentrații inițiale de plumb (pH 5, 0,25 g/L) biocărbune, 22 °C (Ungureanu și colab., 2022)

<b>Langmuir</b>	Q <sub>max</sub> (mg/g)	34.36425±0.00001
	K <sub>L</sub> (L/mg)	1.281936±0.000003
	SE (mg/g)	1.79
	R <sup>2</sup>	0.99
	r	1.00
	n <sub>F</sub>	5.2±0.4
<b>Freundlich</b>	K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup> )	24.4±1.2
	SE (mg/g)	1.61
	R <sup>2</sup>	0.99
	r	0.99

Ambele modele se potrivesc foarte bine pe datele experimentale, pentru ambele modele coeficientul de determinare R<sup>2</sup> fiind de 0,99. Chiar și așa, modelul Langmuir descrie

cel mai bine datele de echilibru, cu un coeficient de corelație de 1,00 și a prezis o capacitate maximă de biosorbție apropiată de valoarea obținută prin teste, mai exact 34,364 mg/g. De asemenea, factorul de separare  $R_L$  calculat folosind cea mai mare concentrație inițială de Pb, este 0,01, valoare între 0 și 1, ceea ce indică un proces favorabil.

Integrând date generate în acest studiu în contextul constatărilor raportate în literatură și luând în considerare concentrația inițială scăzută de Pb (foarte greu de îndepărtat), doza mică de biocărbune utilizată, temperatura medie utilizată pentru obținerea biocărbunelui prin procesul de piroliză și faptul că nu a fost aplicat un tratament suplimentar pentru o posibilă îmbunătățire a capacității de adsorbție, se poate considera că biocărbunele din coaja de molid este un adsorbant rentabil, cu o capacitate mare de îndepărtare a Pb(II) și un potențial ridicat de remediere și a altor poluanți periculoși.

## CONCLUZII GENERALE

Materia primă reprezentată de coaja de molid este un deșeu rezultat din industria forestieră și de prelucrare primară a lemnului în cantități mari (aproximativ 140-170 milioane m<sup>3</sup> în Europa și în țara noastră) fapt ce reprezintă un prim argument pentru elaborarea unui model de valorificare sustenabilă prin biorafinare.

În urma caracterizării fizico-chimică a cojii de molid s-a constatat că aceasta are un conținut de umiditate de 8,8 %, un conținut de cenușă de 1,8 % iar rezultatele cu privire la determinarea conținutului de metale grele arată că nu există o contaminare a acesteia. Caracterizarea cojii de molid a permis și determinarea conținutului de componenți primari de **39,5 % lignină, 30,6 % celuloză și 19,2 % hemiceluloze.**

Pentru valorificarea sustenabilă a cojii de molid s-a propus o schemă de biorafinare ce include două etape și diferite procese de conversie (extracție, separare, piroliză lentă, biosorbție) stabilite cu scopul de a genera mai multe tipuri de bioproduse cu valoare adăugată.

În etapa de biorafinare primară s-au studiat trei procese de extracție pentru separarea extractibilelor (compuși polifenolici în principal) extracția în Soxhlet, extracția cu alcalii diluate și extracția asistată de ultrasunete. Randamente de extracție mai ridicate s-au obținut în **extracția alcalină (40,2 %)**, urmată de **extracția asistată de ultrasunete (20,6 %) folosind ca solvent etanol.** Un randament mult mai scăzut s-a observat în cazul extracției în aparatul Soxhlet (7,6 %). Concentrațiile în polifenoli totali determinate au demonstrat că cea mai mare valoare (**21,66 mg GAE/g**) a fost obținută în extracția alcalină, urmată de extracția asistată de ultrasunete (**19,1 mg GAE/g**). Având în vedere însă că polifenolii sunt compuși mai puțin stabili, care suferă degradări la temperaturi ridicate, pentru etapa de extracție s-a optat pentru extracția asistată de ultrasunete.

Profilul HPTLC al extractului polifenolic obținut prin extracția asistată de ultrasunete a evidențiat prezența în compoziția acestora a **acidului sinapic și acidului p-cumaric, catehinei, epicatehinei și a acidului tanic.**

Separarea compuși polifenolici din coaja de molid folosind un proces de extracție asistată de ultrasunete urmează o cinetică de reacție de **ordinul doi.** Parametrii modelului

precum concentrația la saturație ( $C_s$ ), constanta vitezei de extracție ( $k$ ) și vitezele inițiale de extracție ( $h$ ) au fost calculați și formulați ca o funcție a parametrilor de operare ai procesului. Concentrația la saturație a avut valoarea cea mai mare (50,5051 mg/g) în cazul utilizării unei concentrații de solvent de 70 % și o dimensiune a particulelor de 1 mm.

Pentru evaluarea și analizarea performanțele de mediu ale celor trei procese de extracție propuse inițial în etapa de biorafinare primară s-a utilizat metodologia de **Evaluare a Ciclului de Viață**. În urma studiului s-a observat că cel mai mare contributor la majoritatea categoriilor de impact a fost **energia electrică** utilizată pentru sistemele de extracție, urmată de producția și emisiile de solvenți (pentru procesele de extracție în Soxhlet și extracția asistată de ultrasunete). Și acest studiu confirmă opțiunea pentru utilizarea în etapa de biorafinare primară a extracției asistate de ultrasunete.

Pentru a valorifica substratul epuizat rezultat din prima etapă de biorafinare a fost propus un proces de conversie termochimică și anume **piroliza**. Dintre produsele de piroliză a biomasei la 550 °C, cu randamentul cel mai ridicat a rezultat faza solidă reprezentată de biocărbune (34-37 %). Acidul acetic reprezintă principalul produs existent atât în fracția apoasă cât și în cea de ulei. Caracterizarea biocărbunelui utilizând metoda BET, a evidențiat că cea mai mare suprafață specifică s-a înregistrat pentru proba PA-UsEtOH (62,3 m<sup>2</sup>/g). Datorită acestei suprafațe specifice ceva mai mari proba PA-UsEtOH a fost supusă și activării fizice cu vapori de apă obținând astfel creșterea suprafeței specifice de la 62,3 m<sup>2</sup>/g la 829 m<sup>2</sup>/g. În fracția de ulei obținut din piroliza hemicelulozelor acidul acetic (32,81 %) a reprezentat principalul compus, în fracția de ulei obținut din piroliza celulozei a fost 2,4-dimetilfenol (8,70 %), iar în fracția de ulei rezultat din piroliza ligninei guaiacolul (9,29 %) a reprezentat principalul compus. Compoziția complexă a produselor de piroliză oferă posibilitatea de a obține substanțe chimice și/sau combustibili atât din substratul epuizat rezultat în urma extracțiilor cu diverși solvenți dar și din compușii principali din coajă (hemicelululoze, celuloză și lignină).

Pentru evidențierea utilizării eficiente a fracției solide rezultate predominant în procesul de piroliză s-a realizat un studiu de biosorbție pentru reținerea recuperativă a plumbului din soluții apoase. Opțiunea a fost justificată de faptul că biosorbentul este un material bogat în carbon, cu multe grupări carboxilice și hidroxil la suprafață, cu suprafață specifică de 62,3 m<sup>2</sup>/g, care ar putea fi implicat în îndepărtarea Pb(II) prin forțe de atracție electrostatică și/sau chelare.



Cinetica de biosorbție a Pb(II) pe biocărbunile din coajă de molid a fost destul de rapidă și bine descrisă de modelul cinetic pseudo-ordin doi. S-a observat o influență semnificativă a pH-ului pentru biosorbția Pb(II) și a fost evaluată doza de adsorbant. Capacitatea maximă de adsorbție prevăzută de modelul Langmuir a fost de 34,364 mg/g (pH 5, 0,25 g/L biocărbune,  $22 \pm 1$  °C).

Rezultatele prezentate în teza de doctorat, pot constitui un punct de plecare important pentru valorificarea la scară largă a compușilor bioactivi cu structură polifenolică rezultați în etapa de biorafinare primară dar și dezvoltări ulterioare pentru produsele obținute în etapa de biorafinare secundară în special a biocărbunelui luând în considerare posibilitățile relativ facile de activare și funcționalizare. Teza de doctorat deschide astfel noi direcții de cercetare și oferă date foarte utile în vederea transferului tehnologic.

## ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

### Lucrări științifice publicate în reviste cotate ISI (Web of Science cu factor de impact)

- **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Liliana Lazăr, Valentin I. Popa, Irina Volf, 2019, *Influence of particle size and size distribution on kinetic mechanism of spruce bark polyphenols extraction*, *Cellulose Chemistry and Technology*, 53(1-2):71-78, DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.08 (IF: **1,288**);
- George Bârjoveanu, **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Carmen Teodosiu, Irina Volf, 2020, *Life cycle assessment of polyphenols extraction processes from waste biomass*, *Scientific Reports (Nature research)*, 10:13632, DOI: 10.1038/s41598-020-70587-w (FI **4,996**);
- Gabriela Ungureanu, **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Irina Volf, 2022, *A bio-based carbon rich material for efficient remediation of environmental hazardous*, *Comptes Rendus Chimie (Académie des sciences, Paris)*, Vol 25, S3, 1878-1543, DOI: 10.5802/crchim.173 (IF **2,55**).

### Articole publicate în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI):

- **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Mihai Brebu, Valentin I. Popa, Irina Volf, 2017, *Opportunity to apply thermal decomposition of spruce bark after extractives recovery*, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, 63(67), 3:23-33;
- **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Oana Teodora Ciupercă, Valentin I. Popa, Irina Volf, 2020, *Contributions on spruce bark polyphenols identification using instrumental (UV-VIS spectrometry), qualitative (Thin Layer Chromatography) and quantitative (HPTLC densitometry) methods*, *Revista de chimie*, 71(1):39-44, DOI: <https://doi.org/10.37358/RC.20.1.7808>.

### Participări la manifestări științifice internaționale:

- Mihai Brebu, Cornelia Vasile, **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Valentin I. Popa, Irina Volf, TG-FTIR/MS and Py-GC/MSD analysis of spruce bark and of its structural components, 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 28 - 31 august 2017, Chișinău, Moldova (poster);
- **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, *Green alternatives in biorefining process for spruce bark waste valorisation*, 9th International Conference on Environmental Engineering and Management - Circular Economy and Environmental Sustainability, ICEEM09, Universitatea Alma Mater Studiorum, 6 - 9 septembrie 2017, Bologna, Italia (poster);
- **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Liliana Lazăr, Valentin I. Popa, Irina Volf, *Influence of particle size and distribution on polyphenols ultrasound assisted extraction process*,

- 4th International Conference on Chemical Engineering - Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, 31 octombrie - 02 noiembrie 2018, Iași, România (poster);
- Gabriela Ungureanu, **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Irina Volf, *Efficient remediation of environmental hazardous using a carbon rich material from biomass waste conversion*, 5th International Conference on Chemical Engineering - Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, 28 - 30 Octombrie 2020 (poster).

**Participări la manifestări științifice naționale:**

- **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Mihai Brebu, Valentin I. Popa, Irina Volf, *Possibility to use thermal decomposition of spruce bark after extractives recovery*, Prima conferință a Școlii Doctorale a Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, 29 - 30 Mai 2017, Iași, România (prezentare orală);
- **Oana-Alexandra Pătrăuțanu**, Oana T. Ciupercă, Valentin I. Popa, Irina Volf, *Evaluarea HPTLC a polifenolilor și a taninurilor condensate separate din coaja de molid utilizând o metodă “verde” de extracție*, A doua conferință a Școlii Doctorale a Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, 23 - 24 Mai 2018, Iași, România (prezentare orală).

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Ahmad Z., Gao B., Mosa A., Yu H.W., Yin X.Q., Bashir A., Ghozeisi H., Wang S.S., 2018, Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass, *Journal of Cleaner Production*; 180:437-449
- Amin F., Yan Huang, Yanfeng He, Ruihong Zhang, Xiaoying Liu, Chang Chen, 2016, Biochar applications and modern techniques for characterization, *Clean Technologies and Environmental Policy*; 18(5):1457-1473
- Amulya K., Dahiya S., Mohan S.V., 2016, Building a bio-based economy through waste remediation: innovation towards sustainable future, *Bioremediation and Bioeconomy*; 497-521
- Anand K., Tiloke C., Phulukdaree A., Ranjan B., Chuturgoon A.A., Gengan R., 2016, Biosynthesis of palladium nanoparticles by using *Moringa oleifera* flower extract and their catalytic and biological properties, *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*; 165:87-95
- Anca-Couce A., 2016, Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*; 53:41-79
- Arevalo-Gallegos A., Ahmad Z., Asgher M., Parra-Saldivar R., Iqbal H.M.N., 2017, Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach-A review, *International Journal of Biological Macromolecules*; 99:308-318
- Arnold S., Moss K., Henkel M., Hausmann R., 2017, Biotechnological Perspectives of Pyrolysis Oil for a Bio-Based Economy, *Trends in Biotechnology*; 35(10):925-936
- Batista E. M. C. C., Shultz J., Matos T. T. S., Fornari M. R., Ferreira T. M., Szpoganicz B., De Freitas R. A., Mangrich A. S., 2018, Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome, *Scientific Reports*; 8(1):1-9
- Bârjoveanu G., **Pătrăuțanu O.A.**, Teodosiu C., Irina Volf, 2020, Life cycle assessment of polyphenols extraction processes from waste biomass, *Scientific Reports*; 10:13632
- Behravan M., Panahi A.H., Naghizadeh A., Ziaee M., Mahdavi R., Mirzapour A., 2019, Facile green synthesis of silver nanoparticles using *Berberis vulgaris* leaf and root aqueous extract and its antibacterial activity, *International Journal of Biological Macromolecules*; 124:148-154
- Bejenari I., Dinu R., Montes S., Volf I., Mija A., 2021, Hydrothermal Carbon as Reactive Fillers to Produce Sustainable Biocomposites with Aromatic Bio-Based Epoxy Resins, *Polymers (Basel)*; 13(2): 240
- Beni A.A. Esmaeili A., 2020, Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A review, *Environmental Technology & Innovation*; 17:100503
- Budzianowski W.M., 2017, High-value low-volume bioproducts coupled to bioenergies with potential to enhance business development of sustainable biorefineries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 70:793-804
- Chen G., Chen K., Zhang R., Chen X., Hu P., Kan J., 2018, Polysaccharides from bamboo shoots processing by-products: New insight into extraction and characterization, *Food Chemistry*; 245(15):1113-1123
- Chen H., Liu J., Chang X., Chen D., Xue Y., Liu P., și colab., 2017, A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals, *Fuel Processing Technology*; 160:196-206
- Chen L., Gnanaraj C., Arulselvan P., El-Seedi H., Teng H., 2019, A review on advanced microencapsulation technology to enhance bioavailability of phenolic compounds: Based on its activity in the treatment of Type 2 Diabetes, *Trends in Food Science & Technology*; 85:149-162
- Corona A., Parajuli R., Ambye-Jensen M., Hauschild M., Birkved M., 2018, Environmental screening of potential biomass for green biorefinery conversion, *Journal of Cleaner Production*; 189:344-357
- Cory H., Passarelli S., Szeto J., Tamez M., Mattei J., 2018, The Role of Polyphenols in Human Health and Food Systems: A Mini-Review, *Frontiers in Nutrition*; 5(87):1-9

- Cruz G., Mondal D., Rimaycuna J., Soukup K., Gómez M., Solis J., Lang J., 2020, Agrowaste derived biochars impregnated with ZnO for removal of arsenic and lead in water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*; 8(3):103800
- Cucurachi S., van der Giesen C., Guinée J., 2018, Ex-ante LCA of emerging technologies, *Procedia CIRP*69; 463-468
- De Corato U., De Bari I., Viola E., Pugliese M., 2018, Assessing the main opportunities of integrated biorefining from agrobioenergy co/by-products and agroindustrial residues into high-value added products associated to some emerging markets: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 88:326-346
- Dhyani V. și Bhaskar T., 2017, A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renewable Energy*; 129(B):695-716
- Ding T., Bianchi S., Ganne-Chédeville C., Kilpeläinen P., Haapala A., Rätty T., 2017, Life cycle assessment of tannin extraction from spruce bark, *iForest Biogeosciences and Forestry*; 10: 807-814
- Filote C., Volf I., Santos S.C.R., Botelho C.M.S., 2019, Bioadsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution by the biorefinery waste of *Fucus spiralis*, *Science of The Total Environment*; 648:1201-1209
- Fyhrquist P. Virjamo V., Hiltunen E., Julkunen-Tiitto R., 2017, Epidihdropinidine, the main piperidine alkaloid compound of Norway spruce (*Picea abies*) shows promising antibacterial and anti-Candida activity, *Fitoterapia*; 117:138-146
- Gabrielle B., Wernsdorfer H., Marron N., Deleuze C., 2016, Chapter 2: Biomass Feedstocks in Biomass Supply Chains for Bioenergy and Biorefining 1st Edition, © Woodhead Publishing; 15-5
- Ghițescu R.E., Volf I., Carausu C., Bühlmann A.M., Gilca I.A., Popa V.I., 2015, Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from spruce wood bark, *Ultrasonics Sonochemistry*; 22: 535-541
- Haz A., Jablonsky M., Majova V., Skulcova A., Strizincova P., 2018, Comparison of different extraction methods for the extraction of total phenolic compounds from spruce bark, *Journal of Hygienic Engineering and Design*; 72-75
- Huang Y., Liu H., Yuan H., Zhan H. Zhuang X., Yuan S., Yin X., Wu C., 2018, Relevance between chemical structure and pyrolysis behavior of palm kernel shell lignin, *Science of The Total Environment*; 633:785-795
- Isikgor F.H, Becer C.R., 2015, Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers, *Polymer Chemistry*; 6(25)4497-4559
- Islam Z.U., Zhisheng Y., Hassan E.B., Dongdong C., Hongxun Z., 2015, Microbial conversion of pyrolytic products to biofuels: a novel and sustainable approach toward second-generation biofuels, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*; 42:1557-1579
- Jablonsky M., Nosalova J., Sladkova A., Haz A., Kreps F., Valka J., și colab., 2017, Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals. A review, *Biotechnology Advances*; 35(6):726-750
- Jiang Li-Qun, Fang Zhen, Zhao Zeng-Li, Zheng An-Qing, Wang Xiao-Bo, Li Hai-Bin, 2019, Levoglucosan and its hydrolysates via fast pyrolysis of lignocellulose for microbial biofuels: A state-of-the-art review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 105:215-229
- Kundu K., Chatterjee A., Bhattacharyya T, Roy M., Kaur A., 2018, Chapter 11:Thermochemical Conversion of Biomass to Bioenergy: A Review in Prospects of Alternative Transportation, *Fuels*; 235-268
- Kyriakopoulou K., Papadaki S., Krokida M., 2015, Life cycle analysis of b-carotene extraction techniques, *Journal of Food Engineering*; 167: 51-58
- Lazăr L., Talmaciu A.I., Volf I., Popa V.I., 2016, Kinetic modeling of the ultrasound-assisted extraction of polyphenols from *Picea abies* bark, *Ultrasonics Sonochemistry*; 32:191-197

- Li G., Li N., Li S., Wang A., Cong Y., Wang X., Zhang T., 2013, Synthesis of renewable diesel with hydroxyacetone and 2-methyl-furan, *Chemical Communications*; 49(51):5727-5729
- Li X., Kersten S.R.A., Schuur B., 2017, Extraction of acetic acid, glycolaldehyde and acetol from aqueous solutions mimicking pyrolysis oil cuts using ionic liquids, *Separation and Purification Technology*; 175:498–505
- Lo S.L., Huang Y.F., Chiueh P.T., Kuan W.H., 2017, Microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Energy Procedia*; 105:41-46
- Maity S.K., 2015, Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 43:1427-1445
- Meullemiestre A., Petitcolas E., Maache-Rezzoug Z., Chemat F., Rezzoug S.A., 2016, Impact of ultrasound on solid–liquid extraction of phenolic compounds from maritime pine sawdust waste. Kinetics, optimization and large scale experiments, *Ultrasonics Sonochemistry*; 28:230-239
- Mohan S.V., Modestra J.A., Amulya K., Butti S.K., Velvizhi G., 2016, A Circular Bioeconomy with Biobased Products from CO<sub>2</sub> Sequestration, *Trends in Biotechnology*; 34(6):506-519
- Oh S.J., Choi G.G., Kim J.S., 2017, Production of acetic acid-rich bio-oils from the fast pyrolysis of biomass and synthesis of calcium magnesium acetate deicer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 124:122-129
- Oliveira F.R., Patel A.K., Jaisi D.P., Adhikari S., Lu H., Khanal S.K., 2017, Environmental application of biochar Current status and perspectives, *Bioresource Technology*; 246:110-122
- Oyenihi A.B., Smith C., 2019, Are polyphenol antioxidants at the root of medicinal plant anti-cancer success, *Journal of Ethnopharmacology*; 229:54-72
- Patel M., Zhang X., Kumar A., 2016, Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 53:1486-1499
- Părpăriță E., Brebu M., Uddin A., Yanik J., Vasile C., 2014, Pyrolysis behaviors of various biomasses, *Polymer Degradation and Stability*; 100:1-9
- Pătrăuțanu O.A.**, Brebu M., Popa V.I., Volf I., 2017, *Opportunity to apply thermal decomposition of spruce bark after extractives recovery*, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, 63(67), 3:23-33
- Pătrăuțanu O.A.**, Ciupercă O.T., Popa V.I., Volf I., 2020, Contributions on spruce bark polyphenols identification using instrumental (UV-VIS spectrometry), qualitative (Thin Layer Chromatography) and quantitative (HPTLC densitometry) methods, *Revista de chimie*; 71 (1):39-44
- Pătrăuțanu O.A.**, Lazăr L., Popa V.I., Volf I., 2019, Influence of particle size and size distribution on kinetic mechanism of spruce bark polyphenols extraction, *Cellulose Chemistry and Technology*; 53(1-2):71-78
- Petersen K.S., Marnewick J.L., Smith C., 2018, Grape polyphenols corrects ageing-related detriments in neutrophil functionality via modulation of specific molecular targets, *Inflammopharmacology*; 26(5):1349-1358
- Popa V.I., 2013, Biorefining and the Pulp and Paper Industry, în *Pulp Production and Processing: From Papermaking to High-Tech Products*, Smithers Rapra Technology Ltd, U.K.
- Popa V.I., 2016, Un model pentru valorificare a biomasei ca sursă de energie și produse chimice, *Celuloză și Hârtie*; 65(1):14-20
- Reitzer F., Allais M., Ball V., Meyer F., 2018, Polyphenols at interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*; 257:31-41
- Sadef Y., Nizami A.S, Batool S.A., Chaudary M.N., Ouda O.K.M., Asam Z.Z., 2016, Waste-to-energy and recycling value for developing integrated solid waste management plan in Lahore, *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*; 11(7): 569-579
- Talmaciu A., Ravber M., Volf I., Popa V.I., 2016, Isolation of bioactive compounds from spruce bark waste using sub- and supercritical fluids, *Journal of Supercritical Fluids*; 117:243-25

- Talmaciu A., Volf I., Popa V., 2015, Supercritical fluids and ultrasound assisted extractions applied to spruce bark conversion, *Environmental Engineering and Management Journal*; 14 (3):615-623
- Tănase C., Bujor O.C., Popa V.I., 2018, Phenolic Natural Compounds and Their Influence on Physiological Processes in Plants, in: *Polyphenols in Plants Isolation, Purification and Extract Preparation Second Edition*, Ed. Ronald Ross Watson, Elsevier & Academic Press; 45-58
- Tănase C., Cosarca S., Toma F., Mare A., Cosarca A., Man A., Miklos A., Imre S., 2018, Antibacterial Activities of Spruce Bark (*Picea abies* L.) Extract and Its Components Against Human Pathogens, *Revista de Chimie*; 69(6):1462-1467
- Tănase C., Talmaciu A.I., Bâra C.I., Boz I., Volf I., Oroian S., Popa V.I., 2018, New Aspects of Biomass Waste Valorization: Spruce Bark Crude Extracts as Plant Growth Regulators, *BioResources*; 13(2):3994-4007
- Thorenz A., Wietschel L., Stindt D., Tuma A., 2018, Assessment of agroforestry residue potentials for the bioeconomy in the European Union, *Journal of Cleaner Production*; 176(1):348-359
- Ungureanu G., **Pătrăuțanu O.A.**, Volf I., 2022, *A bio-based carbon rich material for efficient remediation of environmental hazardous*, *Comptes Rendus Chimie (Académie des sciences, Paris)*, Vol 25, S3, 1878-1543
- Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C., 2019, A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *Journal of Molecular Liquids*; 290:111197
- Vauchel P., Colli C., Pradal D., Philippot M., Decossin S., Dhulster P., Dimitrov K., 2018, Comparative LCA of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from chicory grounds under different operational conditions, *Journal of Cleaner Production*; 196:1116-1123
- Veiga P.A. da Silva, Schultz J., Matos T.T. da Silva, Fornari M.R., Costa T.G., Meurer L., Mangrich A.S., 2020, Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 148:104823
- Volf I., 2015, Integrated processing of biomass to value-added bio products with innovative environmental applications  
([http://www.academia.edu/12108905/Laboratory\\_for\\_complex\\_and\\_integrated\\_processing\\_of\\_biomass\\_resources](http://www.academia.edu/12108905/Laboratory_for_complex_and_integrated_processing_of_biomass_resources))
- Volf I., Ignat I., Neamtu M., Popa V.I., 2014, Thermal stability, antioxidant activity, and photo-oxidation of natural polyphenols, *Chemical Papers*; 68(1):121-129
- Wang Q., Wang B., Lee X., Lehmann J., Gao B., 2018, Sorption and desorption of Pb(II) to biochar as affected by oxidation and pH, *Science of The Total Environment*; 634:188-194
- Zhang W., Du W., Wang F., Xu H., Zhao T., Zhang H., Ding Y., Zhu W., 2020, Comparative study on Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solutions using biochars derived from cow manure and its vermicompost, *Science of The Total Environment*; 716:137108
- Zhao Y., R. Zhang, H. Liu, M. Li, T. Chen, D. Chen, X. Zou, R. L. Frost, 2019, Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II): Performance and mechanism, *Chemical Engineering Journal*; 375:122011
- Zhou X., Broadbelt L.J., Vinu R., 2016, Chapter Two-Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass, *Advances in Chemical Engineering*; 49:95-198
- Zhou X., Li W., Mabon R., Broadbelt L.J., 2017, A critical review on hemicellulose pyrolysis, *Energy Technology*; 5:52-79