

**Romanian Academy**  
**“Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry**  
**Iasi, Romania**

**Habilitation thesis**

**Natural polymers as key elements of biorefinery value chains:  
conversion reactions and possible applications**

**Dr. Iuliana Spiridon**

**2016**

## Table of contents

<b>Abstract.....</b>	<b>5</b>
<b>Abstract-Ro.....</b>	<b>8</b>
<b>Section I.</b>	
<b>Chapter 1. Main components of biomass: Structure and Characterization</b>	
2.1. Cellulose.....	12
2.2 Hemicelluloses.....	23
2.3. Lignin.....	30
<b>Chapter 2. Biomass processing</b>	
<b>Major processes used to separate biomass components.....</b>	<b>45</b>
2.1.1. Conventional processes.....	45
2.1.2. Non-conventional processes.....	48
2.1.2.1 Ionic liquids.....	48
2.1.2.2 Microwave heating.....	51
2.1.2.3 Biological agents.....	51
<b>Section II</b>	
<b>Future work.....</b>	<b>61</b>
<b>References.....</b>	<b>66</b>
<b>List of author’s papers included in the habilitation thesis.....</b>	<b>79</b>

## Rezumat

Biomasa reprezintă un subiect de interes pentru mulți cercetători, fiind o materie primă pentru producția de alimente, fibre și combustibil.

Implementarea conceptului de biorafinare pentru a produce biocombustibil, bioproduse sau substanțe chimice nu este unul nou, ci doar reinventat. Acesta a apărut în urma cu circa 70 de ani, iar interesul crescând pentru acest concept se datorează epuizării resurselor fosile și fenomenului de poluare generate de polimerii pe bază de petrol și justifică cererea tot mai mare de resurse regenerabile, care sunt biodegradabile și au un impact redus asupra mediului. În același timp, aspecte geopolitice precum și cele legate de securitatea națională au impulsivat cerințele de căutare a noi alternative de energie care să permită utilizarea durabilă a resurselor regenerabile existente pe piața internă.

Secțiunea I este constituită din două capitole în care se prezintă principalele componente ale biomasei vegetale, structura și proprietățile acestora, precum și principalele metode de separare. Biomasa vegetală este compusă în principal din celuloză, hemiceluloză și lignină. Ea este reprezentată de lemnul de foioase, conifere, plante anuale, reziduuri agricole și forestiere, deșeurile menajere solide și municipale și reziduuri din industria alimentară. Componentele chimice ale biomasei se regăsesc în numeroase produse pe care le utilizăm zilnic. Microfibrilele de celuloză se folosesc în nanocompozite polimerice cu numeroase aplicații, inclusiv ca implanturi medicale. Carbohidrații, terpenele, proteinele sunt modificate chimic și procesate în vederea obținerii unor noi polimeri. Fibrele naturale conferă o ramforsare excelentă pentru termorigide și termoplastice și trebuie menționat faptul că materialele biohibride pe bază de amidon, poliiolefine și poliesteri compostabili (Ecoflex) există deja pe piață.

Posibilitatea obținerii unor biocombustibili (de exemplu, etanol, butanol, și combustibili de hidrocarburi) din carbohidrați pe bază de biomasă, în special celuloză, a fost elocvent demonstrată și este fezabilă din punct de vedere tehnic. Cu toate acestea, transformarea lignocelulozei în combustibil cu randament ridicat rămâne încă o provocare, fapt datorat în principal prezenței hemicelulozelor și ligninei în structura tip compozit a biomasei vegetale.

Conceptul de biorafinare integrează atât procesele de transformare cât și echipamentele necesare producerii de energie, combustibili și substanțe chimice din biomasă, iar implementarea sa ridică probleme din cauza limitărilor tehnologice.

Generarea de energie și biocombustibili, ca și producția de chimicale cu valoare adăugată prin biorafinarea biomasei vegetale sau animale este aspectul cheie în dezvoltarea sustenabilă și economică a societății. Implementarea conceptului de biorafinare poate conduce la dezvoltarea durabilă la nivelul economiei globale. Cheia acestui concept în cazul biomasei vegetale este rezolvarea prezenței ligninei. Biorafinarea biomasei vegetale ar trebui să fie un succes din cauza caracterului regenerabil al lignocelulozei, cât și a produselor de conversie. Acest concept poate aduce schimbări majore în petrochimia tradițională, precum și în viitoarea piață de bioproduse pe bază de biopolimeri, dar pentru a valorifica superior potențialul compușilor chimici din biomasă, performanța acestor biopolimeri trebuie îmbunătățită.

Una din modalitățile de soluționare a acestei probleme presupune modificarea chimică sau enzimatică a acestor compuși naturali, care este dezvoltată în secțiunea II. De asemenea, se consideră că amestecarea polimerilor naturali (celuloză, hemiceluloze, lignină) cu diferite tipuri de matrice este un proces relativ ieftin care poate conduce la materiale cu proprietăți adaptate cerințelor pieței. Iată de ce, relația structură-compatibilitate-proprietăți între componente prezintă un interes crescut pentru cercetătorii din domeniul polimerilor naturali și alte domenii în care acestia își pot găsi aplicații. Aceste materiale pot înlocui cu succes o serie de produse similare existente pe piață, în condițiile respectării legislației de mediu.

Celuloza în soluție împreună cu alte materiale polimere poate fi filată, obținându-se astfel fibre hibride cu proprietăți deosebite, care pot avea aplicații în domeniul medical. Derivatizarea celulozei va conduce la compuși ce pot fi folosiți ca agenți de acoperire, matrici hidrofobe și membrane semipermeabile care au potențiale utilizări în agricultură, industria farmaceutică și cosmetică.

Dizolvarea biomasei și derivatizarea componentelor sale (polizaharide, lignină) în lichide ionice pentru obținerea de noi materiale prin tehnologii noi de prelucrare, inclusiv amestecuri, compozite și fibre reprezintă o mare provocare care ar putea determina înlocuirea unor materiale pe bază de petrol existente pe piața actuală. Modificarea selectivă a ligninei transformă acest polimer cu structură tridimensională într-un material complex cu potențiale aplicații în domeniul medical și farmaceutic.

Se menționează că pentru evaluarea reacțiilor chimice/enzimatice și a proprietăților compușilor obținuți vor folosi numeroase tehnici experimentale, cum ar fi spectroscopia optică, microscopia electronică de scanare de suprafață, dispersia luminii, rezonanță magnetică, spectrometria de masă, difractometria de raze X, precum și tehnici cromatografice și de analiză

termică. Crearea unei echipe de cercetare performante și stabilirea unor relații de colaborare cu colegii din institut și din organizații externe (alte institute de cercetare, universități, companii mici și mijlocii), promovarea unor idei novatoare, dezvoltarea unui domeniu modern și competitiv reprezintă garanția transpunerii în realitate a proiectelor de cercetare care vor fi dezvoltate în următorii ani.