

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 661.183.2:537.226 (043.2)

PETUHOV OLEG

**SINTEZA ȘI REGENERAREA CĂRBUNILOR ACTIVI
PRIN TRATARE CU MICROUNDDE**

144.01-CHIMIE FIZICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2017

Teza a fost elaborată în laboratorul de Chimie Ecologică al Institutului de Chimie al A.Ș.M.

Conducător științific: **LUPAȘCU Tudor**, academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor cercetător, Institutul de Chimie al A.Ș.M.

Referenți oficiali: **GUȚANU Vasile**, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

ROTARU Andrei, doctor în chimie, cercetător științific gradul II, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, România.

Componența Consiliului Științific Specializat:

CIOBANU Mihail – *președinte*, doctor habilitat în științe chimice, Institutul de Chimie al A.Ș.M.

ANGHEL Lilia – *secretar științific*, doctor în științe chimice, Institutul de Chimie al A.Ș.M.

DUCA Gheorghe, academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, A.Ș.M.

POVAR Igor, dr. habilitat în științe chimice, profesor universitar, Institutul de Chimie al A.Ș.M.

ZELEŢOV Veaceslav, doctor în științe chimice, Institutul de Fizică Aplicată al A.Ș.M.

Susținerea va avea loc la **24 octombrie** 2017, ora **14:00** în ședința Consiliului Științific Specializat ad-hoc D 05.144.01-04 din cadrul Institutului de Chimie al A.Ș.M., str. Academiei 3, Chișinău, Republica Moldova.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Științifică a Academiei de Științe a Moldovei și pe pagina web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Autoreferatul științific a fost expediat la **23 septembrie 2017**.

**Secretar științific
al Consiliului Științific Specializat**
doctor în științe chimice

ANGHEL Lilia

Conducător științific
academician, doctor habilitat în
științe chimice, profesor cercetător

LUPAȘCU Tudor

Autor

PETUHOV Oleg

REPERE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei. Progresul tehnico-științific din ultimele decenii capătă o amploare fulgerătoare fără a ne lăsa timp să apreciem obiectiv consecințele acestor efecte. Pe lângă beneficiile evidente a acestor transformări, în umbră rămân urmele acțiunii iraționale a omului asupra naturii. Probabil, acum noi trecem printr-o perioadă de maxim impact pe care omul îl exercită asupra climei și mediului ambiant. În primul rând aceasta se datorează emisiilor masive a gazelor de seră (CO_2 , CH_4), a substanțelor toxice și radioactive, defrișării necontrolate a pădurilor, utilizării neraționale a resurselor epuizabile. Prin urmare trecerea de la resursele petroliere la surse de energie ecologice și regenerabile trebuie să devină o prioritate incontestabilă. Aceasta reprezintă una dintre cele mai mari provocări cu care se confruntă societatea noastră și, mai devreme sau mai târziu, va necesita trecerea de la o economie de consum la una durabilă și armonioasă. Generația noastră, ca niciodată, poartă răspundere de urmările ireversibile care se produc în prezent și mobilizarea maximă a resurselor științifice în direcția ameliorării situației create, rămâne singura speranță de a stopa și inversa degradarea mediului.

Biomasa reprezintă sursa regenerabilă cea mai abundentă, producția anuală fiind de $118 \cdot 10^{12}$ kg, dintre care, $14 \cdot 10^{12}$ kg provin din agricultură, 80 % constituind deșeuri. Conversia unor astfel de precursori în adsorbanti carbonici este un domeniu de cercetare și de interes comercial cu perspectivă. Producția cărbunelui activ la nivel global este peste 1 milion tone, fiind în creștere permanentă. Domeniile de utilizare a cărbunelui activ sunt foarte variate: purificarea apelor, aerului și solului, stocarea energiei (supercondensatoare, adsorbția hidrogenului și metanului), cataliza eterogenă, medicină, tehnologia alimentară ș.a. Deoarece procesul de obținere a cărbunilor activi decurge la temperaturi ridicate de până la 1000°C și durează câteva ore, costul de producție rămâne a fi ridicat [1], în special, aceasta se resimte în țările care nu dispun de surse ieftine de energie electrică, precum Republica Moldova. Ca urmare, chiar având un suport bogat de materie primă regenerabilă provenit din deșeuri agricole, Republica Moldova importă aproape 100% de cărbuni activi necesari. Soluționarea problemei enunțate trebuie să vină prin studiul și implementarea tehnologiilor cu consum redus de energie, dar și prin obținerea cărbunilor activi cu parametri sporțiți, doar în așa caz produsul final va putea concura eficient. În acest context, studiul și implementarea tehnologiilor cu impact ecologic pozitiv, sinteza materialelor polifuncționale cu proprietăți utile, în baza precursorilor regenerabili se conturează ca obiectivul major al acestei lucrări.

Descrierea situației în domeniul de cercetare și identificarea problemelor de cercetare. Analiza literaturii științifice din domeniul sintezei și regenerării cărbunilor activi prin tratare cu microunde a pus în evidență o multitudine de tehnici și metode care pot fi utilizate eficient atât la nivel de laborator cât și la scară semi-industrială. Gama largă de materii prime și agenți de activare

utilizate în procesul de obținere a cărbunilor activi permite sinteza adsorbanților cu proprietăți de structură și adsorbție performante. Totodată multe probleme de primă importanță rămân a fi nesoluționate sau tratate superficial. Printre acestea se evidențiază, în primul rând, lipsa unui mecanism de încălzire a substanțelor carbonice, acceptat unanim: fără o înțelegere profundă a proceselor care se produc la nivel microscopic este dificil de a stabili legitățile tratării cu microunde și de a prezice comportarea în sisteme diferite de cele cercetate. Al doilea factor ca importanță, care necesită o analiză mai detaliată, este transferarea procesului tehnologic din laborator la scară industrială. Aceasta ar include: găsirea materialelor pentru reactoarele de activare care ar corespunde cerințelor proceselor tehnologice, studiul acțiunii microundelor asupra unui volum mare de materie primă și monitorizarea temperaturii în întregul volum.

Scopul lucrării: studiul și optimizarea proceselor de sinteză și regenerare a cărbunilor activi prin tratare cu microunde, evidențierea factorilor care determină parametrii cărbunilor activi, evaluarea caracteristicilor de adsorbție a adsorbanților obținuți și identificarea domeniilor de aplicație a lor.

Obiectivele: studiul mecanismului de interacțiune a microundelor cu materiale carbonice; estimarea avantajelor și dezavantajelor procesului de încălzire cu microunde în raport cu încălzirea tradițională; analiza termochimică a diverselor materii prime regenerabile; aplicarea procedurilor chimice și fizico-chimice de activare a cărbunilor; optimizarea matematică a procesului de sinteză a cărbunilor activi; modificarea suprafeței cărbunelui activ prin oxidare și impregnare cu nanoparticule; regenerarea prin tratare cu microunde a cărbunilor activi epuizați; identificarea domeniilor de aplicare a cărbunilor activi.

Metodologia cercetării. Realizarea obiectivelor propuse s-a efectuat prin elaborarea strategiei metodologice de cercetare care a inclus: studiul situației în domeniu, identificarea problemelor care necesită a fi soluționate, obținerea și regenerarea cărbunilor activi, identificarea potențialelor domenii de utilizare a cărbunilor activi, aplicarea metodelor fizico-chimice și matematice de studiu, prelucrarea rezultatelor și elaborarea recomandărilor practice.

Noutatea și originalitatea științifică. Pentru prima dată a fost efectuat un studiu comparativ a diverselor materii prime și agenți de activare în procesul de sinteză a cărbunilor activi prin tratare cu microunde. A fost realizată o descriere amplă și prezentate argumente experimentale a factorilor care contribuie la interacțiunea microundelor cu materiale carbonice. Optimizarea matematică a procesului de activare a elucidat particularitățile de sinteză a cărbunilor activi prin tratare cu microunde. S-a demonstrat că în comparație cu metoda clasică de încălzire, agentul de activare are un rol suplimentar care constă în inducerea și schimbarea proprietăților dielectrice a amestecului în dependență de concentrația agentului de activare.

Problema științifică soluționată: propunerea unui mecanism original de încălzire a substanțelor carbonice la tratare cu microunde. Pentru prima dată se evidențiază factorii

determinanți care duc la încălzirea cărbunilor la tratare cu microunde, făcând posibil de a prevedea comportarea altor materiale în condiții similare.

Semnificația teoretică: elucidarea relației structură-proprietate a substanțelor carbonice și propunerea mecanismului de interacțiune a acestora cu microundele. Rezultatele modelărilor proceselor de activare a cărbunilor, dar și studiul cinetic al proceselor eterogene, permit prezicerea comportamentului termic a sistemelor studiate în alte condiții de temperatură, posibilitatea controlului eficient și optimizarea parametrilor de calitate a produsului finit.

Valoarea aplicativă a lucrării. Rezultatele acumulate în acest studiu permit implementarea lor în procese tehnologice de obținere și regenerare a cărbunilor activi. Validarea practică a unor rezultatelor s-a realizat la S.A. *Apă-Canal*, Chișinău și la întreprinderea de producere a cărbunilor activi *Ecosorbent*, Ștefan-Vodă. Testările microbiologice a adsorbanților impregnați cu nanoparticule de argint și seleniu indică o activitate bactericidă cu potențial de aplicare în domeniul farmaceutic. Studiul adsorbției hidrogenului permite stabilirea direcției de sinteză a adsorbanților carbonici în vederea atingerii valorilor de adsorbție impuse de cerințele tehnice.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere. Propunerea mecanismului original de încălzire a substanțelor carbonice la acțiunea microundelor; studiul cinetic al procesului de activare a cojilor de nuci impregnate cu acid fosforic; obținerea a peste 100 de cărbuni activi cu diferită structură din materie primă autohtonă; optimizarea matematică a condițiilor de activare a cărbunilor prin tratare cu microunde.

Implementarea rezultatelor. Procedeele de măsurare a temperaturii în cuptorul cu microunde a fost brevetat și aplicat cu succes pe parcursul întregului studiu. Metoda propusă de testare microbiologică a pulberilor de cărbune activ impregnat cu materiale biologic-active, a fost aplicată la Centrul Național de Sănătate Publică, Chișinău.

Aprobarea rezultatelor. Rezultatele obținute au fost prezentate la 11 conferințe științifice: Ecological & Environmental Chemistry-2017, 6th International Conference, 2017, Chișinău; Chemistry, Physics and Technology of Surface, 2016, Kiev, Ucraina; 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, Ljubljana, Slovenia; Ukrainian Conference *Chemistry, Physics And Technology of Surface*, 2015, Kiev, Ucraina; Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry, 2015, Chișinău; INCD ECOIND – International Symposium – Simi 2015 “The Environment and the Industry”, Bucuresti, România; Conferința Științifică Republicană *Chimia ecologică și estimarea riscului chimic*, Ediția a XII-a, 2012, Chișinău; Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. XIV Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых, 2010, Москва; Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности, XIII Всероссийский симпозиум, 2009, Москва; VI edition International Conference of Young Researchers, 2008, Chișinău, Moldova.

Publicațiile la tema tezei

Lucrări publicate în reviste științifice naționale și internaționale cu recenzenti:

1. Lupascu T., Ciobanu M., Botan V., **Petuhov O.**, Investigation of modified activated carbons structural parameters and adsorption capacity. In: Revista de Chimie, București, 2009, vol.60, nr.7, p. 711-713. (IF- 0.552)
2. Teaci M., Himcinschi C., Nastas R., **Petuhov O.**, Lupascu T., Zahn D. Non-destructive characterization of modified activated carbon. In: Revista de Chimie, 2011, vol.62, nr. 7, p. 727-731. (IF- 0.559)
3. **Petuhov O.** Application of Taguchi optimization method in the preparation of activated carbon by microwave treatment. In: Chemistry Journal of Moldova, 2015, vol.10, nr.1, p. 95-103. (Categoria B).

Teze ale comunicărilor științifice naționale și internaționale:

1. **Petuhov O.**, Lupașcu T. Application of thermal analysis in modeling processes of obtaining activated carbon, EEC-2017, 6th International Conference, 2017, Chisinau, R. Moldova, p. 71.
2. **Petuhov O.**, Lupașcu T. Non-isothermal kinetics of dehydration, combustion and activation of nut shells with phosphoric acid. EEC-2017, 6th International Conference, 2017, Chisinau, Moldova, p. 70.
3. **Petuhov O.** Comparative study of hydrogen and nitrogen adsorption onto microwave activated carbon. Chemistry, Physics and Technology of Surface, 2016, Kyiv, p. 73.
4. **Petuhov O.** Studying the kinetics of walnut shells pyrolysis and combustion in various atmosphere using thermogravimetric analysis. 3th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 25 - 28 August 2015, Ljubljana, p. 173.
5. **Petuhov O.**, Lupașcu T. Thermal analysis and modelling study of carbon activation processes. 3th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, Ljubljana, p. 246.
6. **Petuhov O.**, Lupașcu T. Effects of activation scheme on porous properties of prepared by microwave treatment activated carbons. "Chemistry, Physics and Technology of Surface ", Kyiv, Ukraine, 13–15 May 2015, p.12.
7. **Petuhov O.**, Lupașcu T. Hydrogen adsorption properties of microwave activated carbons. The XVIII-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chisinau, 2015, p. 122.
8. **Petuhov O.**, Lupașcu T. Taguchi optimization method in the preparation of activated carbon by microwave treatment. INCD ECOIND – International Symposium – SIMI 2015, Bucuresti, p. 64.
9. **Петухов О.**, Лупашку Т. О применимости некоторых методов расчета функции распределения объема пор по их размерам. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. XIV Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых, 2010, Москва, с. 25.
10. Dranca I., Lupascu T., **Petuhov O.** Application of thermal analysis technique in activated carbon production and characterization. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. XIV Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых, 2010, Москва, с. 34.

11. **Petuhov O.**, Lupascu T. Исследование процессов микроволновой регенерации отработанных активных углей. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности, XIII Всероссийский симпозиум, Москва, 2009, с.118.
12. Lupascu T., Ciobanu M., Botan V., **Petuhov O.** Влияние микроволнового облучения на пористую структуру модифицированных активных углей. XII Всероссийский симпозиум, Москва, 2008.
13. **Petuhov O.** Studiul posibilitatii de regenerare a carbunilor activi saturati cu albastru de metilen, prin tratare cu microunde. VI edition International Conference of Young Researchers, 2008 Chisinau, Moldova, p. 84.
14. **Petuhov O.** Utilizarea cărbunilor activi autohtoni în procesele de potabilizare a apelor la S.A. "Apă-Canal Chișinău". *Chimia ecologică și estimarea riscului chimic*, Ediția a XII-a, Chisinau, 2012.

Brevete de invenții.

1. Lupașcu T., Maftuleac A., **Petuhov O.** Dispozitiv pentru măsurarea temperaturii în cuptor cu microunde, brevet de invenție de scurtă durată nr. 391, data depozit 04.08.2009.

Volumul și structura tezei. Teza constă din: 133 pagini text de bază, introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 227 titluri, 3 anexe, 54 figuri și 38 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 18 lucrări științifice.

Cuvinte cheie: microunde, cărbune activ, coji de nuci, adsorbție, analiză termică, optimizare matematică, microbiologie, rezistență electrică, cinetica în faza solidă, regenerare.

1. APLICAREA MICROUNDDELOR LA TRATAREA CĂRBUNILOR ACTIVI: REALIZĂRI ȘI PERSPECTIVE

În primul capitol sunt prezentate metodele și procedeele clasice de bază aplicate în sinteza și regenerarea cărbunilor activi. În continuare sunt expuse avantajele procedeelelor de tratare cu microunde și argumentarea beneficiilor rezultate. Este prezentată o analiză detaliată a publicațiilor din domeniul obținerii și regenerării cărbunilor activi prin tratare cu microunde și discutate rezultatele expuse, indicându-se problemele de bază care necesită a fi soluționate. De asemenea, în capitolul 1 sunt descrise mecanismele de interacțiune a materialelor carbonice cu microundele prezentate în lucrările științifice și descrise noțiunile de bază din domeniul dielectricilor.

2. MATERIALE ȘI METODE

În acest capitol au fost expuse materialele, metodele și procedeele utilizate pe parcursul realizării obiectivelor propuse. O atenție deosebită s-a acordat procedeelelor originale precum: măsurarea temperaturii în cuptorul cu microunde și studiul rezistenței electrice a probelor de cărbune în formă de pulberi. Descrierea detaliată a metodelor de bază utilizate sistematic pe parcursul cercetării - analiza termică și adsorbția gazelor, a avut ca scop crearea suportului metodologic și evidențierea avantajelor acestor tehnici. Metodele utilizate permit efectuarea unei

analize detaliate a proprietăților și compoziției chimice a obiectelor de studiu. Metodele de analiză precum: spectroscopia în domeniul infraroșu, difracția razelor X, analiza termică, microscopia electronică de baleiaj sunt complementare, ceea ce permite obținerea rezultatelor cu un grad sporit de certitudine.

În capitolul 2 este descrisă materia primă utilizată la obținerea cărbunilor activi: cojile de nuci, sămburii de caise, prune, piersice și vișine. Toate materialele au un conținut ridicat de lignină și o parte de masă a cenușii sub 1%.

3. STUDII TEORETICE ȘI APLICATIVE DE SINTEZĂ ȘI REGENERARE A CĂRBUNELOR ACTIVI PRIN TRATARE CU MICROUNDDE

3.1 Mecanismul de încălzire a cărbunilor prin tratare cu microunde

În acest studiu, pentru prima dată, sunt prezentate unele date experimentale noi care descriu mecanismul de încălzire a substanțelor carbonice prin tratare cu microunde. Aceasta ar permite înțelegerea și implementarea tehnologiei de obținere și regenerare a cărbunilor activi prin tratare cu microunde.

Rezultatele prezentate în această lucrare contestă în primul rând mecanismul de generare a căldurii în interiorul particulelor, aducându-se argumente experimentale în favoarea mecanismului de inițiere a încălzirii la interfața dintre particule. Al doilea aspect important este propunerea unui mecanism original de generare a temperaturilor ridicate la tratare cu microunde a substanțelor carbonice. Fenomenul de scânteiere, formarea arcului electric și plasmei la tratarea substanțelor carbonice cu microunde se menționează în numeroase lucrări, dar niciunde nu se pune accentul că aceasta stă la baza mecanismului generării de căldură, privindu-se ca un efect secundar și nedorit.

Procesul de încălzire a cărbunelui la tratare cu microunde poate fi descris în felul următor: sub acțiunea microundelor are loc polarizarea interfacială: pe suprafața particulelor de cărbune se formează zone cu exces de sarcină, asemănător cu încărcarea unei plăci a condensatorului, la acumularea acestora, între particulele de cărbune are loc defalcarea electrică care face ca energia acumulată să fie transformată în căldură. Factorii care determină dinamica încălzirii sunt: geometria și dimensiunile particulelor (capacitatea materialului de a acumula sarcina electrică), rezistența electrică internă a materialului (capacitatea substanței de a genera electroni mobili sub acțiunea unui câmp electromagnetic), prezența stratului dielectric între zonele conductoare (rezistența electrică între particule). Luând în considerare cele expuse se poate afirma că încălzirea cu microunde a substanțelor carbonice nu decurge prin mecanismul volumetric, adică din interiorul particulelor spre partea exterioară, dar decurge la interfața dintre particule, în aria de penetrare a microundelor.

3. 2 Modelarea procesului de activare și regenerare a cărbunelui activ

Analiza termică și metodele care derivă din ea, prezintă un instrument multifuncțional de studiu a reacțiilor în fază solidă. Pe lângă informația calitativă și cantitativă pe care o furnizează direct această metodă, prelucrarea matematică a datelor permite stabilirea parametrilor termodinamici și cinetici ale proceselor studiate. Datorită utilității metodei, analiza termică pe larg se aplică și în studiul obținerii cărbunilor activi începând de la etapa de analiză a materiei prime, care include stabilirea umidității, conținutului de substanțe volatile, a carbonului fix, cenușii și finisând cu studiul detaliat a mecanismelor care au loc în procesul de activare.

Procesul de piroliză a materiilor prime utilizate poate fi divizat în patru etape: deshidratarea și volatilizarea substanțelor cu masă moleculară mică, degradarea hemicelulozei (180-320 °C), degradarea celulozei (300-400 °C) și descompunerea ligninei (200-500 °C), Figura 1. În intervalul de temperaturi 500-1000 °C se observă o scădere continuă a masei, pierderea fiind sub 10%. În acest interval are loc formarea scheletului carbonic în urma reacțiilor de condensare și restructurării compușilor formați, conferindu-i o rigiditate sporită carbonizatului.

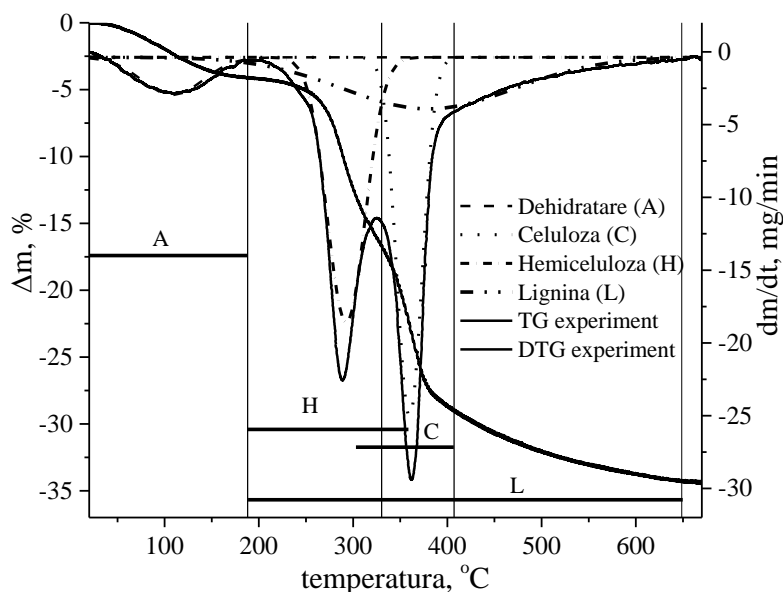


Fig. 1. Potrivirea funcțiilor de conversie care descriu procesele elementare de degradare termică a cojilor de nuci în atmosferă de azot.

Analiza termică a materiei prime impregnate cu agenți de activare, modelarea procesului de obținere a cărbunelui activ

Cunoașterea domeniilor de temperatură la care are loc procesul de activare a biomasei permite utilizarea rațională a resurselor energetice, dar și obținerea produsului finit cu parametri sporțiți. Analiza termică permite stabilirea temperaturilor la care începe interacțiunea agentului de activare (AA) cu materia primă, viteza de reacție și pierderile de masă pentru fiecare etapă. Pentru cojile de nuci (CN) impregnate cu acid fosforic se constată o diferență remarcabilă privind pierderea de masă până la 500 °C, Figura 2 (a).

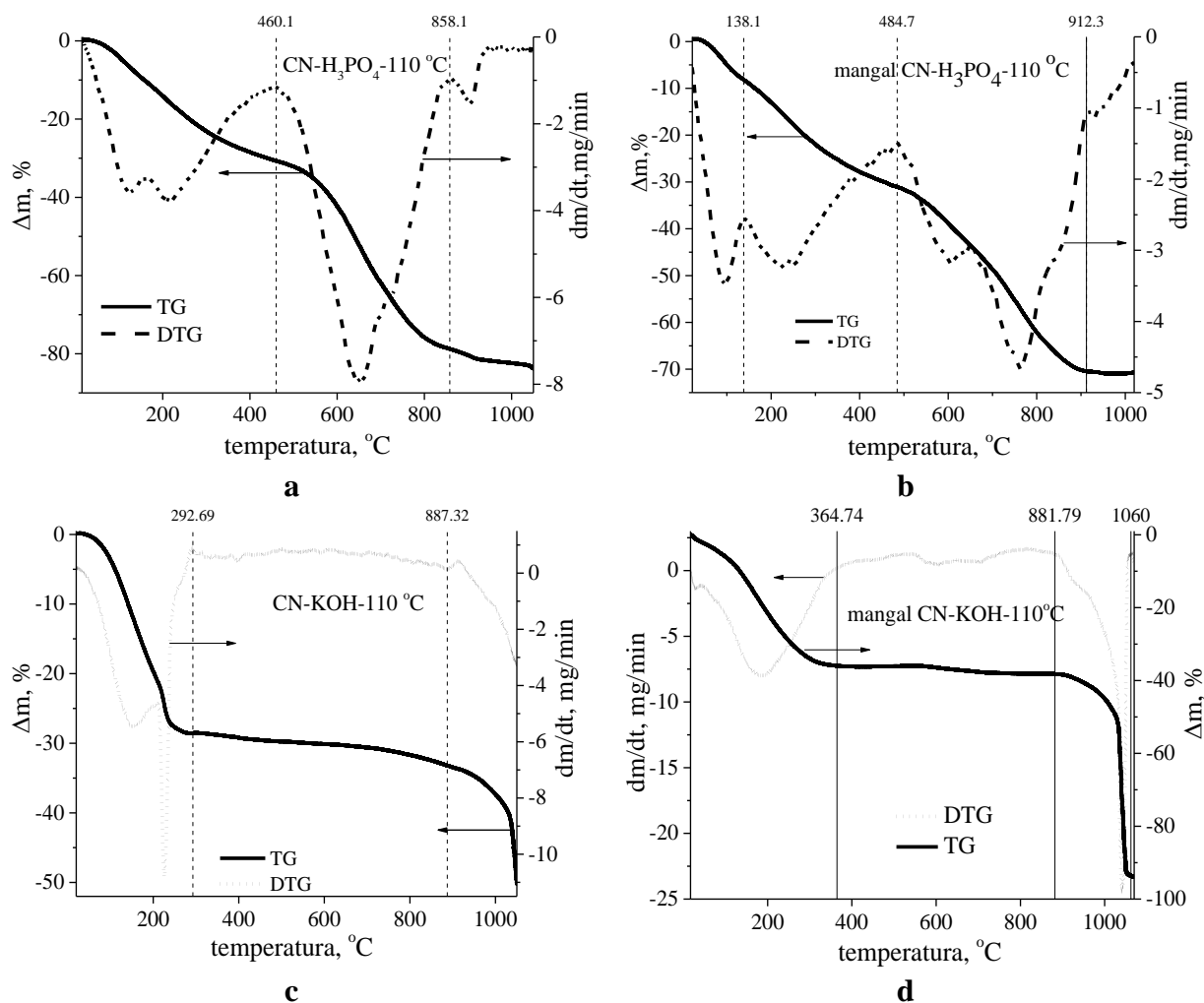


Fig. 2. Curbele TG-DTG: **a**- coji de nuci (CN) impregnate cu H₃PO₄ la 110 °C, **b**- mangal CN impregnat cu H₃PO₄ la 110 °C, **c**- CN impregnate cu KOH la 110 °C, **d**- mangal CN impregnat cu KOH la 110 °C măsurate la $\xi=10$ °C/min în atmosferă dinamică de azot.

Dacă pentru cojile intacte, până la această temperatură, procesul de piroliză practic se finalizează și pierderile de masă constituie 65-70%, atunci impregnarea cu acid fosforic întârzie mult formarea substanțelor volatile și pierderea de masă este de 30%. Totodată se observă efectul deshidratant al acidului care duce la pierderi de masă de 19% până la 200 °C; pentru cojile neimpregnate acestea fiind de 7-10%. În intervalul de temperaturi 460-860 °C se observă o pierdere majoră a masei cu un maxim al vitezei de descompunere la 650 °C. Reieșind din analiza termică se poate constata că temperaturile cuprinse între 460-650 °C sunt cele mai potrivite obținerii cărbunilor activi din coji de nuci prin impregnare cu acid fosforic, cu un randament maxim. Încălzirea peste 650 °C duce la pierderi însemnate a masei carbonice, proces cauzat de distrugerea legăturilor de tip P-O-C și P-O-P, care stabilizează rețeaua tridimensională a scheletului carbonic [2].

Mangalul cojiilor de nuci impregnat cu acid fosforic are un comportament similar cu cel al cojiilor impregnate cu acid, Figura 2 (b). Cum și era de așteptat, pierderile de masă cauzate de deshidratare sunt mai mici, constituind 12 %. Interacțiunea propriu-zisă cu atomii de carbon se

deplasează spre temperaturi mai ridicate, decurgând în intervalul 485-912 °C cu două maxime la 605 °C și 760 °C. Apariția a două maxime poate fi explicată prin ruperea legăturilor P-O-C de la atomii de carbon alifatici la temperaturi mai joase și de la atomii de carbon aromatici la temperaturi ridicate.

Probele cojilor de nuci și a mangalului impregnate cu hidroxid de potasiu au un comportament similar la încălzire, Figura 2 (c,d). Astfel se evidențiază trei etape prin care trece materia primă: deshidratarea și volatilizarea compușilor cu masă moleculară mică, o etapă de pre-activare, pe parcursul căreia masa rămâne constantă și etapa de activare propriu-zisă. De menționat că pentru ambele materii prime temperatura la care începe reacția cu KOH este foarte apropiată: 880 °C pentru mangal și 887 °C în cazul cojilor de nuci.

În concluzie se pot evidenția următoarele aspecte ale activării cojilor de nuci cu agenți chimici: acidul fosforic fiind un agent de deshidratare puternic, duce la pierderi mai mari a masei la temperaturi până la 200 °C, în același timp, legăturile polifosfatice formate la temperaturi moderate conduc la prevenirea volatilizării și pierderii atomilor de carbon din structură. Regimul de temperaturi favorabil obținerii cărbunilor activi este de 460-650 °C, în acest domeniu reacțiile decurg cu o viteză mai mică ceea ce permite dirijarea procesului de activare, totodată se evită distrugerea legăturilor dintre atomii de fosfor-oxigen-carbon care stabilizează structura cărbunelui. Hidroxidul de potasiu nu are rol de agent de deshidratare, procesele de activare decurg la temperaturi mai mari de 850 °C, indiferent de gradul de carbonizare a materiei prime.

Randamentul produsului final, care în acest caz reprezintă cărbune activat, nu poate fi prognozat dintr-o singură serie de experimente, dat fiind faptul, că procesul este unul complex și nu se găsește în echilibru cinetic. Factorii care influențează randamentul sunt numeroși și interdependenți: raportul de masă agent de activare/materie primă, viteza de încălzire, temperatura, timpul aflării sistemului în regim izoterm, fracția materiei prime, modul de impregnare, viteza fluxului de gaz inert etc. Cu toate acestea, informația obținută în cadrul acestui studiu permite îngustarea limitelor de căutare a parametrilor optimi de obținere a cărbunilor activi și evitarea conceptelor mecaniciste în interpretarea datelor experimentale.

Cinetica neizotermă lineară a proceselor de activare și combustie a cojilor de nuci

Scopul de bază a studiului cineticii proceselor eterogene se rezumă la predicția comportamentului termic a sistemului studiat în alte condiții de temperatură, posibilitatea unui control eficient și optimizarea parametrilor de calitate a produsului finit. Pe lângă aspectul practic indiscutabil de important, cunoașterea parametrilor cinetici prezintă și un interes teoretic, la moment puțin studiat [3], a proceselor de interacțiune a biomasei cu agenți de activare.

Cinetica reacției globale poate fi complet descrisă cunoscând tripleta cinetică: energia de activare (E_a), factorul pre-exponențial (A) și modelul reacției. Totodată, utilizarea ecuației Arrhenius în descrierea cineticii proceselor eterogene rămâne a fi controversată [4]; explicația vine

din complexitatea proceselor care se propun a fi descrise, deseori inseparabile în etape elementare, lucru strict necesar în vederea obținerii unui set veridic de date. Într-adevăr, analizând procesele eterogene, care includ numeroase procese fizice precum: nucleația, difuzia, adsorbția, desorbția și efecte ca existența gradientului de temperatură și compoziție și suprapunând și procesele chimice studiate, înțelegem că tratarea rezultatelor necesită o abordare cât de pretențioasă posibil. Cu toate acestea, existența echilibrului între moleculele activate și neactivate conform legii distribuției, conferă un sens atât fizic cât și empiric în aplicarea ecuației Arrhenius la descrierea proceselor eterogene.

În acest studiu s-a utilizat modelul de reacție Coats-Redfern, asumând că procesele studiate decurg după un ordin de reacție $n=1$ [5]. Aceste supoziții au la bază aplicarea largă a modelului în studiul pirolizei biomasei, care oferă rezultate reproductibile și comparabile. Procesele studiate includ deshidratarea și combustia cojilor de nuci în atmosferă de aer, piroliza celulozei și hemicelulozei și activarea cojilor cu acid fosforic în atmosferă de azot. Gradul de conversie (α) pentru fiecare proces este prezentat în Figura 3.

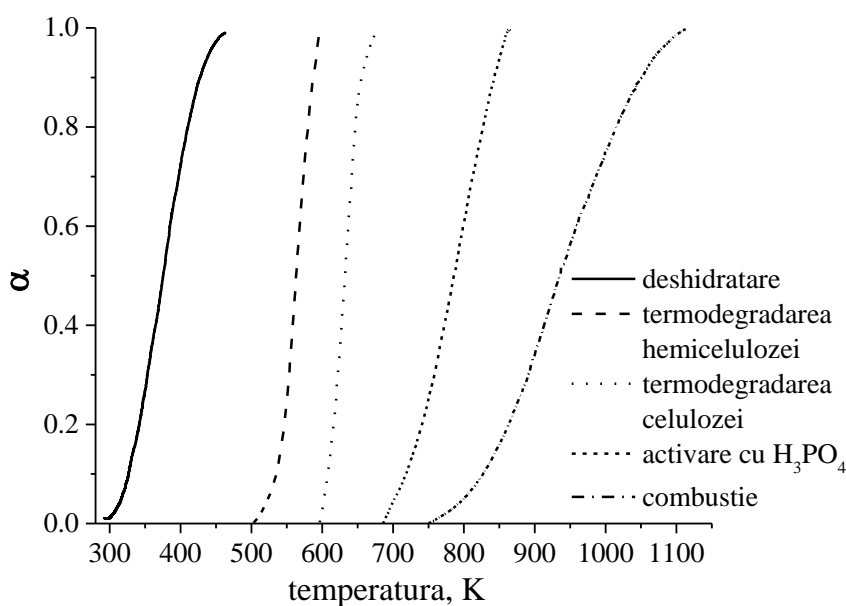


Fig. 3. Gradul de conversie a materiei prime în funcție de temperatură

Liniarizarea ecuației Coats-Redfern în forma $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2] = f(1000/T)$ permite calculul parametrilor cinetici, aceștia fiind prezentați în Tabelul 1.

Sensul fizic al parametrilor E_a și A este strâns legat de formarea complexului activat la etapa elementară de reacție, ceea ce în cadrul cineticii eterogene nu este valabil. Interpretarea valorilor experimentale a energiei de activare și factorului pre-exponențial, poate fi efectuată în termenii teoriei stării de tranziție și concepte precum bariera energetică a reacției și frecvența de vibrație a complexului activat. În acest context, E_a este un coeficient de temperatură al vitezei globale de reacție și indică cât de sensibilă este viteza globală a reacției de variația temperaturii, respectiv A

este factorul de frecvență din teoria stării de tranziție, caracterizând amplitudinea sau intensitatea vitezei globale de reacție.

Tabelul 1. Parametrii cinetici efectivi ale proceselor elementare de piroliză, combustie și deshidratare a cojilor de nuci

Procesul	Intervalul de temperaturi, K	E_a , kJ/mol	A, s ⁻¹	R ²
Deshidratarea CN	293-463	30,04	2368	0,975
Piroliza hemicelulozei	503-593	155,88	$1,1 \cdot 10^{14}$	0,989
Piroliza celulozei	596-676	177,24	$1,4 \cdot 10^{14}$	0,974
Activarea CN cu acid fosforic	750-1100	86,84	5115	0,993
Combustia CN	686-866	110,87	$3,39 \cdot 10^6$	0,996

Valorile experimentale obținute, Tabelul 1, descriu caracterul procesului care se produce: o energie de activare mică pentru procesul de deshidratare se datorează legăturilor, preponderent fizice, a moleculelor de apă cu biomasa. Comparând energiile de activare în procesul de piroliză a celulozei și hemicelulozei constatăm o reactivitate mai mare a ultimei, totodată, factorul pre-exponențial mai mare pentru procesul de piroliză a celulozei se datorează unei structurii mai omogene. O valoare atât de mare a lui A, indică că procesul se produce în tot volumul, adică toate moleculele suferă concomitent o transformare chimică odată ce au fost activate. Prin aceasta se explică și intervalul, relativ scurt, de temperatură în care se produc transformările de piroliză. Aceasta nu se poate spune despre procesul de combustie care se produce la interfața solid-gaz, ca rezultat, moleculele din volum rămân neactivate și nu participă direct la proces, existând permanent un gradient de concentrație.

Procesul de activare a cojilor de nuci cu acid fosforic necesită o energie de activare de două ori mai mică (86,84 kJ/mol) decât cea necesară pentru piroliză (177,24 kJ/mol). După cum s-a arătat anterior, cojile de nuci impregnate cu acid fosforic nu trec prin etapa de carbonizare propriu-zisă (spre deosebire de cele impregnate cu hidroxid de potasiu), procesul de carbonizare și activare producându-se simultan. În aceste condiții factorul de frecvență A, ar indica indirect la numărul de procese elementare care se produc concomitent, astfel factorul decisiv ar fi raportul dintre agentul de activare și materia primă. Asumând că nu avem un raport stoechiometric din diferite considerente - volumul mic de reagent în raport cu masa cojilor, acidul nu a pătruns în tot volumul, reactivitatea diferită a fiecărui component, o asemenea valoare a lui A obține un sens logic, dar și ar putea varia mult în alte condiții experimentale.

3.3 Sinteza cărbunilor activi la tratare cu microunde

În cadrul cercetărilor privind obținerea cărbunilor activi s-a dorit de a testa un număr larg de metode și procedee pentru a sistematiza și compara eficiența lor în condiții similare. De asemenea

s-a propus ca scop utilizarea diverselor subproduse vegetale de care dispune R. Moldova. În calitate de agenți de activare au fost studiați acidul fosforic, clorura de zinc și hidroxidul de potasiu și sodiu pentru procedeul chimic de activare și vaporii de apă și aerul în cazul activării fizico-chimice. Schema generală de sinteză a cărbunilor activi este prezentată în Figura 4. Rezultatele preliminare obținute au stat la baza optimizării ulterioare a condițiilor de obținere a cărbunilor activi. Trebuie menționat că unele tehnici elaborate și aplicate sunt originale, altele preluându-se din metodele clasice, dar nestudiate în domeniul tratării cu microunde. Toți cărbunii activi au fost obținuți doar prin metoda tratării directe sau indirecte cu microunde, procedeele clasice de încălzire nefiind aplicate.

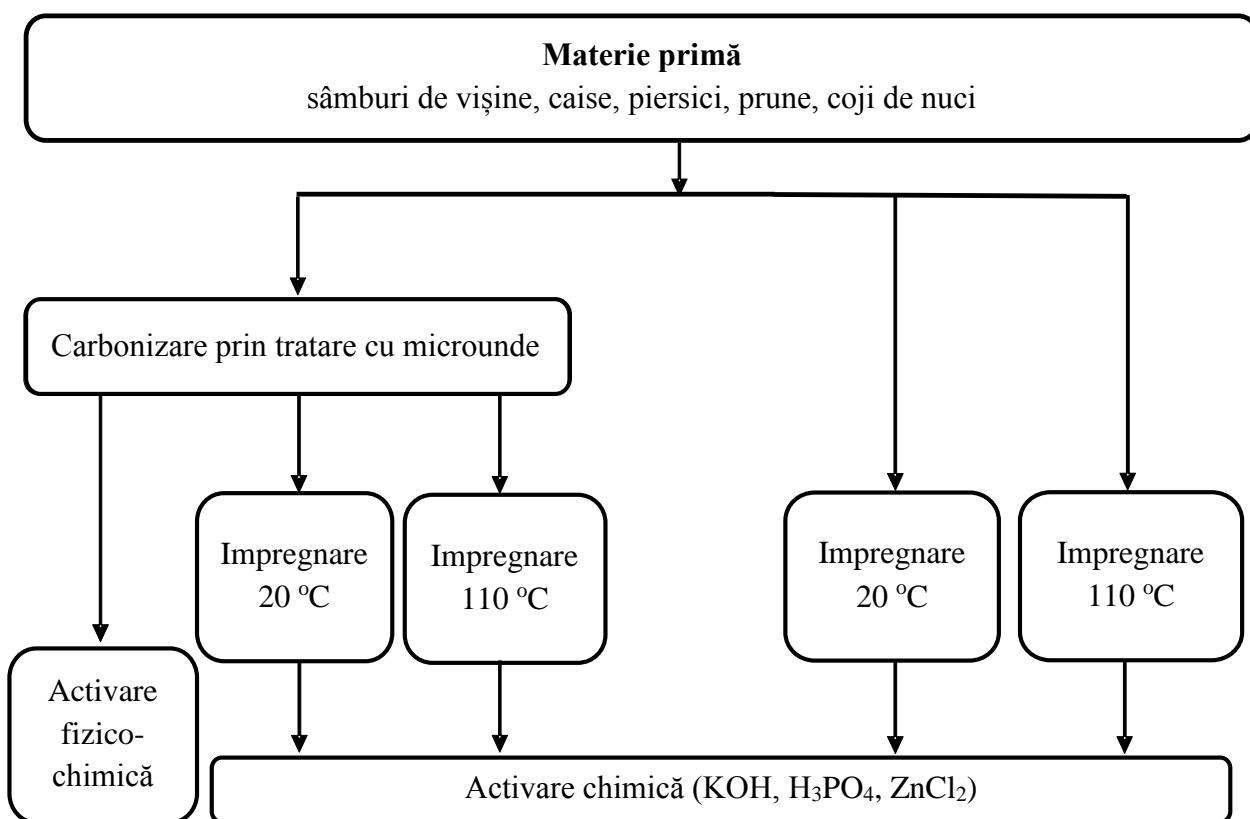


Fig. 4. Schema de sinteză a cărbunilor activi.

Conform schemei prezentate în Figura 4, activarea fizico-chimică presupune carbonizarea materiei prime și tratarea ulterioară cu agenți de activare, acest procedeu nu a căpătat o răspândire largă, comparativ cu metoda chimică, vorbind în contextul tratării cu microunde.

La prima etapă s-au studiat condițiile de carbonizare a cojilor de nuci la tratare cu microunde. Utilizând condițiile optime obținute, au fost realizate studii privind influența materiei prime, dar și a metodei de încălzire prin tratare cu microunde și cea tradițională, Tabelul 2.

Tabelul 2. Condițiile de manganizare a materiilor prime studiate

Materie prima	masa, g	Condiții de manganizare	η , %	Consum de energie, kW·h/kg
<i>Manganizare în cuptor cu microunde</i>				
Sâmburi de caise	60	t=15min P=1000W	36,30	4,17
			32,80	5,55
t=20min P=1000W		Sâmburi de piersici	26,83	5,55
		Coji de nuci	28,90	5,55
<i>Manganizare în cuptor electric</i>				
Coji de nuci	120	t=60min T=450 °C	30,30	29,20
Sâmburi de piersici			30,55	29,20
Sâmburi de prune			27,82	29,20

Datele obținute indică un randament apropiat, totodată consumul de energie electrică și gaze, în cazul tratării cu microunde, se reduce de 5,3 și 3,0 ori respectiv. Timpul optim de decurgere a procesului de carbonizare se reduce de la o oră până la 20 minute.

Obținerea cărbunilor activi prin tratare cu acid fosforic

Acidul fosforic este unul dintre cei mai des utilizați agenți de activare a cărbunilor, fapt care se datorează unui șir de avantaje: temperaturi relativ joase de activare, caracteristici sporite a adsorbanților obținuți, conținutul scăzut al substanțelor minerale în produsul final, randament înalt.

În Tabelul 3 sunt prezentate condițiile de obținere și parametrii de structură a cărbunilor activi obținuți prin impregnarea la temperatura camerei timp de 4 ore cu acid fosforic a cojilor de nuci la diferit raport acid fosforic/coji de nuci.

Tabelul 3. Parametrii de structură și condițiile de obținere a cărbunilor activi din coji de nuci la activare cu acid fosforic

Raport masă CN/ volum AA	CA	Masa CN, g	Volumul H ₃ PO ₄ , ml	Etapa preparativă	η , %	S _{BET} , m ² /g	V _s (N ₂), cm ³ /g	V _s (C ₆ H ₆) cm ³ /g
1:1	CN-5X	5,01	5,00	timp de contact= 4 ore ω (H ₃ PO ₄) = 85% temperatura de contact= 20 °C	37,5	606	0,576	0,644
	CN-6X	10,01	10,00		42,1	617	0,662	0,714
1:2	CN-1X	5,02	10,00		38,6	686	0,922	0,780
	CN-2X	10,01	20,00		42,2	535	0,421	0,333
1:4	CN-3X	5,00	20,00	40,4	568	0,739	0,610	
	CN-4X	10,01	40,00	39,4	516	0,487	0,493	

Pentru puterea microundelor și timpul de tratare au fost alese valori medii, care într-o măsură mai mică afectează alți parametri, valorile extreme denivelând influența celorlalți factori. Rezultatele obținute indică că raportul de masă/volum 1:2 permite obținerea cărbunilor activi cu

parametri mai sporiti, toti carbunii fiind preponderent mezoporoși. Mărirea masei CN de la 5 la 10 g duce la o micșorare a suprafeței specifice cu 22 % pentru raportul masă/volum 1:2 și 9 % în cazul raportului 1:4, totodată, pentru raportul 1:1 are loc o creștere a suprafeței de 2 %, aceasta indică la un efect mai pronunțat a condițiilor de activare, comparativ cu factorul de masă.

Obținerea cărbunilor activi prin activare cu agenți alcalini

Studiul datelor bibliografice privind procedeele de activare a cărbunilor, indică o utilizare largă a hidroxizilor și carbonaților metalelor alcaline, aceștia fiind cei mai răspândiți agenți de activare în procedeul de tratare cu microunde. Activarea chimică cu hidroxizi duce la formarea cărbunilor activi cu un conținut scăzut de cenușă, suprafață specifică mai mare și o rețea a porilor bine dezvoltată. Impregnarea materiei prime cu hidroxid de potasiu la 110 °C și tratarea ulterioară cu microunde a permis obținerea cărbunilor activi cu o suprafață specifică dezvoltată, atingându-se valori de până la 1800 m²/g. În Tabelul 4 sunt prezentați parametrii de structură a cărbunilor activi obținuți la activare cu hidroxid de potasiu a cojilor de nuci, sămburilor de vișină, piersici și prune.

Tabelul 4. Influența masei și materiei prime asupra proprietăților cărbunilor activi

CA	Materia primă	Etapa preparativă		cond. activ.	η, %	S _{BET} , m ² /g	V _s , cm ³ /g	V _s C ₆ H ₆ , cm ³ /g
		masa	condiții activare					
CNK-1		10,02	Raport MP/AA=1/1 Temperatura de contact= 110 °C Timp de contact=24h		19,75	1189,5	0,591	0,578
CNK-2	Coji de nuci	10,24	Raport MP/AA=1/2 Temperatura de contact= 110°C Timp de contact=24h		10,05	927,2	0,503	0,576
CNK-3		10,03	Raport MP/AA=1/4 Temperatura de contact= 110 °C Timp de contact=24h	700W/ 5min	3,27	1320,9	0,752	0,815
CNK-4		5,20	Raport MP/AA=1/4 Temperatura de contact= 110 °C Timp de contact=24h		6,72	1807,1	1,198	1,326
CVK-1	Sămburi de vișină	10,24	Raport MP/AA =1/2 Temperatura de contact= 110°C Timp de contact=24h		7,57	963,0	0,713	0,605
CPK-1	Sămburi de piersici	10,06	Raport MP/AA =1/2 Temperatura de contact= 110°C Timp de contact=24h		17,23	916,3	0,481	0,463
CSPK-1	Sămburi de prune	10,06	Raport MP/AA =1/2 Temperatura de contact= 110°C Timp de contact=24h		15,12	1058,4	0,566	0,592
CNK-5	Coji de nuci	10,04	Raport MP/AA=1/4 Temperatura de contact= 110°C Timp de contact=24h	700W/ 10min	11,2	1693,2	1,094	1,089

Toți cărbunii activi posedă o suprafață specifică sporită, în special, cei obținuți din coji de nuci și sămburi de prune. Dacă comparăm efectul materiei prime utilizate, observăm că la raportul de impregnare 1:2 cărbunii activi au o suprafață specifică apropiată, în jur de 1000 m²/g.

3.4 Optimizarea matematică a procesului de sinteză a cărbunilor activi

Optimizarea condițiilor de obținere a cărbunilor activi necesită efectuarea unor serii largi de experimente, luând în considerare numeroasele variabile care determină parametrii finali ai cărbunilor. Tehnica de design experimental este o metodă pe larg aplicată în procese tehnologice, care permite stabilirea parametrilor optimi într-un proces tehnologic cât și interacțiunile dintre variabile. Metoda Taguchi de optimizare este un instrument matematic și statistic de organizare și sistematizare a experimentului cu scopul obținerii parametrilor optimi din punct de vedere performanță/cost [6]. Această metodă permite analiza unui număr mare de variabile într-o serie redusă de experimente utilizând matricea ortogonală. Factorii care influențează parametrii cărbunilor activi sunt destul de mulți pentru a fi analizați într-o singură serie de experiențe. Printre aceștia pot fi: agentul de activare, materia primă, timpul și temperatura de contact a materiei prime cu agentul de activare, concentrația agentului de activare, raportul de masă materie primă/agent de activare, masa materiei prime, dimensiunile particulelor materiei prime, puterea microundelor, timpul de activare, viteza fluxului de azot în procesul de activare ș.a. [7]. Pe lângă factorii enumerați, care pot fi ușor controlați, mai sunt și factori mai greu de optimizat precum geometria și materialul din care este confecționat reactorul, poziția reactorului în cuptorul cu microunde ș.a.

Rezultatele ANOVA pentru cărbunii activi obținuți prin impregnarea cojilor de nuci la temperatura camerei, indică că fracția materiei prime are cel mai pronunțat efect (51,8%) asupra suprafeței specifice a cărbunelui activ, al doilea parametru ca semnificație (36,9%) este concentrația acidului fosforic. Randamentul cărbunelui activ este influențat, în cea mai mare măsură, de concentrația acidului (51,8%) și dimensiunile particulelor materiei prime (34%). Suprafața specifică a cărbunelui activ obținut prin impregnare la 110 °C este influențată în cea mai mare parte (56,2%) de concentrația acidului fosforic, al doilea factor ca semnificație fiind fracția cojilor de nuci (30,5%).

Analiza ambelor serii de experiențe permite de a evidenția următoarele legități în procesul de activare cu microunde a cărbunelui: timpul de activare și puterea microundelor au o contribuție secundară, în limitele valorilor studiate, o semnificație mai pronunțată având concentrația acidului fosforic și fracția cojilor de nuci. Explicația vine din mecanismul acțiunii microundelor asupra materiei prime impregnate, deoarece atât concentrația acidului cât și dimensiunile particulelor duc la distribuția diferită a adsorbției microundelor, formând gradient de temperatură care variază de la un set de valori la altul. Aceste date pot fi explicate din premisa că odată cu micșorarea dimensiunilor particulelor materiei prime, acidul fosforic pătrunde mai ușor în volumul particulelor, ceea ce duce la o activare mai omogenă, aceasta rezultând printr-o suprafață specifică mai mare. În același timp, mărirea concentrației acidului fosforic previne formarea compușilor ușor volatili, respectiv se observă o creștere a randamentului cărbunelui activ. Totodată, ANOVA indică că nu toate variabilele au o contribuție la fel de semnificativă asupra procesului de activare

a cărbunelui. Puterea microundelor și timpul de activare manifestă o influență scăzută asupra parametrilor finali.

În Tabelul 5 sunt prezentate valorile modelate a sistemului analizat, cât și cele obținute experimental. C.V. este răspunsul anticipat pentru modelul studiat și indică valorile medii a erorilor exprimate în procente. Precizia corespunzătoare este o măsură a intervalului răspunsului anticipat în raport cu eroarea asociată acestui parametru sau, cu alte cuvinte, raportul semnal/zgomot; se consideră acceptabilă o valoare egală sau mai mare ca 4. Pentru toți parametri această valoare este mai mare ca 4, indicând un semnal satisfăcător. Concordanța modelului (C.M.) reprezintă devierea valorilor experimentale de cele prezise și, după cum se observă, aceste valori nu întrec domeniul de variație a răspunsului anticipat.

Tabelul 5. Predicția valorilor parametrilor de control

CA	Parametru	Predicție	C.V. ^a , %	precizia corespunzătoare	Experiment	C.M. ^b , %
CAN-17M	Suprafața specifică	937,60	13,00	7,40	917,7	97,9
	Randament	40,2	5,72	12,74	39,5	98,2
CAN-17N	Suprafața specifică	1371,98	4,33	13,06	1369,1	99,8
	Randament	38,3	11,37	5,043	41,5	92,3

^a- răspunsul anticipat, ^b- concordanța modelului

3.5 Studiul cărbunilor activi utilizând spectroscopia în domeniul infraroșu

În acest subcapitol s-a urmărit ca scop aplicarea metodei FTIR pentru identificarea grupărilor funcționale din structura unor probe reprezentative de cărbuni activi, utilizând tehnicile de măsurare ATR și IRS. Substanțele carbonice, având o structură și compoziție neomogenă și complexă, prezintă unele dificultăți în măsurarea spectrelor: dispersia inegală a undelor incidente în probă, conductibilitatea scăzută, profilul nesatisfăcător a spectrului. Este de așteptat ca într-un astfel de sistem complex să apară o multitudine de benzi de combinație care apar la valori care reprezintă suma sau diferența a două vibrații, făcând atribuirea frecvențelor uneori imposibilă.

Inițial au fost măsurate spectrele probelor de materie primă carbonizată, care au servit ca reper pentru a urmări modificările produse în procesul de activare. Descrierea probelor de cărbune activat și modificat s-a realizat reieșind din benzile de adsorbție nou apărute, în raport cu cele din proba de reper.

În Figura 5 sunt prezentate spectrele IR a carbonizatului obținut din coji de nuci și sâmburi de prune prin tratare cu microunde. După cum se observă, profilul curbelor este foarte asemănător, indicând o structură și compoziție apropiată. Benzile din domeniul 870-750 cm⁻¹ se atribuie vibrațiilor în afara planului a legăturilor C-H în sistemele aromatice care conțin substituenți în diferite poziții a inelului benzenic. Maximul de adsorbție la 1076 cm⁻¹ indică prezența vibrațiilor

C-O(H) în compuși aromatici de tip fenolic sau furanic. Banda cu maximul la 1225 cm^{-1} este caracteristică punții eterice dintre inelele aromatice. La 1408 cm^{-1} se observă un maxim care poate fi atribuit deformării în plan a legăturii $=\text{C}-\text{H}$ din sisteme alifatic, vibrația asimetrică de alungire a legăturii C-H din gruparea metilenică se confirmă prin prezența unui maxim la 2900 cm^{-1} . Umărul la 1684 cm^{-1} se poate atribui vibrațiilor de alungire a legăturilor C=C cu caracter alifatic. Maximul intens la 1590 cm^{-1} a fost atribuit vibrațiilor de alungire a legăturii C=C din inelele benzenice. Banda largă cu maximul de adsorbție la 2620 cm^{-1} indică prezența grupărilor carboxilice de pe suprafața cărbunelui. În regiunile cu maximurile de adsorbție 3206 , 3350 , 3630 și 3806 cm^{-1} sunt prezente benzi, care au fost atribuite vibrațiilor de alungire a legăturii O-H, prezente în apă și fenoli (3350 cm^{-1}). Existența mai multor benzi de adsorbție pentru același tip de vibrație a legăturii, poate fi explicată prin prezența apei, organizată în clustere cu diferită structură.

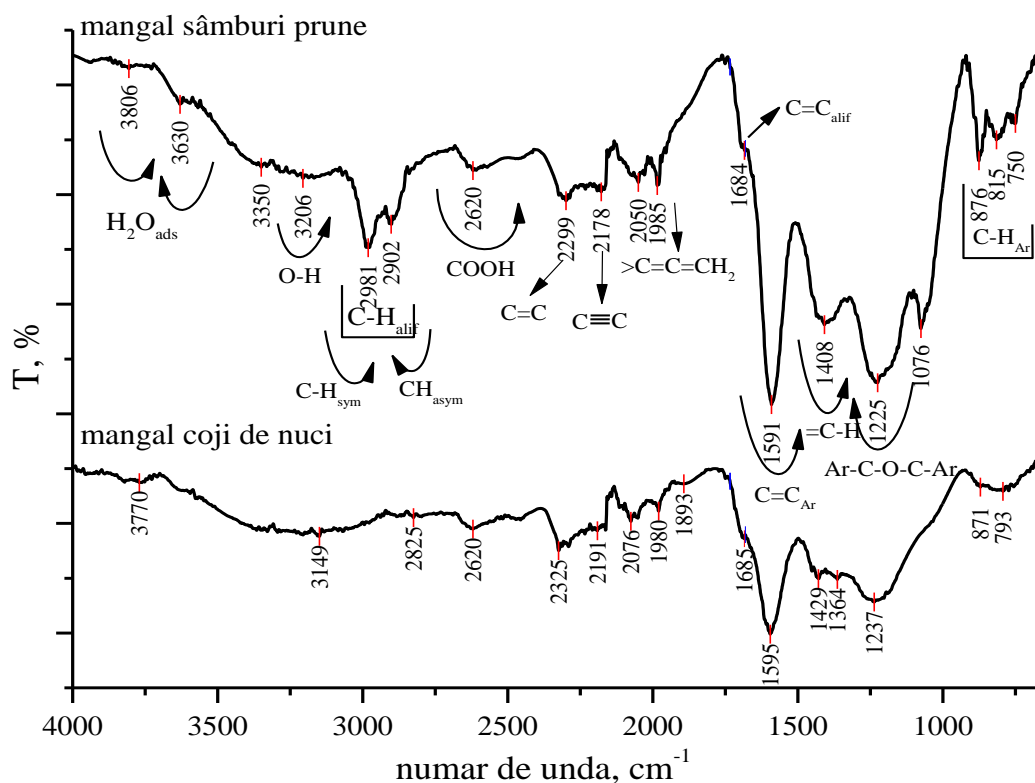


Fig. 5. Spectrele IR (ATR) a carbonizatului sămburilor de prune și cojiilor de nuci obținute prin tratare cu microunde.

Banda cu maximul la 3200 cm^{-1} , care de obicei indică prezența moleculei de apă aflate în înconjurul altor molecule, legate prin intermediul legăturilor de hidrogen, are un maxim de adsorbție slab pronunțat, deoarece probele au fost uscate preventiv. Totodată, prezența maximurilor la 3630 și 3806 cm^{-1} , indică la un înconjur diferit a moleculei de apă, posibil, sub formă de mono-, di- sau trimeri în microporii cărbunelui, care nu se volatilizează la temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ la care au fost uscate probele. Într-adevăr, curbele de analiză termică a carbonizatului

cojilor de nuci indică un conținut de apă de până la 5-7% în probele tratate termic în intervalul 350-900 °C.

4. MODIFICAREA CHIMIEI SUPRAFETEI ȘI APLICĂRI PRACTICE A CĂRBUNILOR ACTIVI

4.1 Oxidarea cărbunilor activi prin metoda de ozonare

Procesul de activare a cărbunilor de la sine duce la formarea grupelor funcționale cu caracter acido-bazic, în dependență de metoda de activare. Cu toate acestea, cantitatea acestor grupe este foarte mică, în primul rând, din cauza instabilității lor la temperaturile ridicate la care are loc procesul.

Oxidarea în fază gazoasă cu ozon are unele avantaje care nu pot fi atinse utilizând alți agenți de oxidare: procesul are loc la temperatura camerei, în rezultatul oxidării structura CA nu este contaminată cu heteroatomi, formarea grupărilor funcționale de un anumit tip, are loc sterilizarea suprafeței cărbunelui. Particularitățile enumerate permit obținerea cărbunilor activi care pot fi utilizați în medicină, acesta și fiind scopul urmărit în studiul dat.

Modificarea chimiei suprafeței cărbunilor activi a avut loc în fază gazoasă, prin trecerea fluxului de ozon printr-un reactor de sticlă care conținea cărbunele CAN-17N cu fracția 90-125 μm. Pentru a studia reversibilitatea chemosorbției ozonului, dar și a vedea în ce măsură a suferit schimbări structura cărbunelui activ, proba CAN-17N-O3 a fost degazată în vacuum la 400 °C timp de 24 ore, obținându-se proba CAN-17N-O3-400. Parametrii de structura și adsorbție a cărbunelui activ CAN-17N intact și oxidat cu ozon sunt prezentați în Tabelul 6. Ozonarea cărbunelui duce la o scădere a suprafeței specifice de la 1369 până la 172 m²/g, aceeași tendință de micșorare a valorilor se constată și pentru volumul porilor.

Tabelul 6. Parametrii de structura și adsorbție a cărbunelui activ CAN-17N intact și oxidat

CA	S _{BET} , m ² /g	C _{BET}	S _{me} , m ² /g	S _L , m ² /g	V _{mi} , cm ³ /g	V _{me} , cm ³ /g	V _s , cm ³ /g	E _a , kJ/mol	R _{ef} , Å
CAN-17N	1369,09	99	788,90	1334,5	0,260	1,360	1,566	12,86	10,2
CAN-17N-O3	171,79	176	110,75	217,07	0,029	0,259	0,288	6,43	12,4
CAN-17N-O3-400	530,09	436	228,97	756,42	0,157	0,459	0,616	14,14	6,4

4.2 Adsorbția hidrogenului pe cărbuni activi

Un domeniu de perspectivă a utilizării cărbunilor activi, care la momentul actual se află în stadiu de cercetare, este adsorbția hidrogenului. Necesitatea unei surse de energie ecologice și regenerabile este impusă de epuizarea carburanților tradiționali, dar și de poluarea masivă a mediului ambiant.

În prezent sunt studiate mai multe procedee de stocare a hidrogenului, cele mai importante fiind: stocarea în fază gazoasă la presiune, în fază lichidă, sub formă de compuși chimici (hidruri)

și adsorbția fizică a hidrogenului [8]. Fiecare din procedeele enumerate, au avantaje și dezavantaje specifice, ceea ce nu permite de a evidenția un procedeu oportun. Astfel, adsorbția chimică duce la formarea legăturilor trainice, procesul de adsorbție chimică fiind lent, entalpia de adsorbție ajungând peste -100 kJ/mol, compușii formați fiind stabili la temperatura camerei, aceasta, însă, necesită o încălzire de până la 300 °C pentru a desorbi hidrogenul. Adsorbția fizică dimpotrivă, decurge rapid, procesul este complet reversibil, cinetica de desorbție este rapidă, însă entalpia de adsorbție este de $-(1-10)$ kJ/mol, ca rezultat, hidrogenul la temperatura camerei se desoarbe spontan.

Pentru studiul adsorbției hidrogenului au fost selectați o serie de cărbuni activi cu o suprafață specifică sporită și structură microporoasă dezvoltată și efectuate măsurători a adsorbției la 77K și $P= 0,1$ MPa. Pentru probele a căror valoare a adsorbției a fost mai mare au fost măsurate și izotermele de adsorbție la 296 K. Toate probele de CA posedă proprietăți pronunțate de adsorbție a hidrogenului la 77K , partea de masă a hidrogenului adsorbit este cuprinsă în intervalul $1,53-7,10$ %, izotermele fiind complet reversibile. Se constată o dependență directă dintre partea de masă a hidrogenului adsorbit și volumul microporilor, dar și față de suprafața specifică calculată din ecuația Langmuir. Aceasta se explică prin adsorbția preponderent monomoleculară a hidrogenului.

Influența microporilor asupra capacității de adsorbție a hidrogenului se evidențiază clar prin compararea izotermelor de adsorbție pe cărbunii activi CAN-2K (microporos) și CAN-3K (structură mixtă, preponderent mezoporos). Repartiția volumului porilor, Figura 6, confirmă rezultatele din literatură, care indică contribuția ultramicroporilor în procesul de adsorbție a hidrogenului. Prezența ultramicroporilor de 6\AA în ambele probe, Figura 6, explică similitudinea procesului de adsorbție a hidrogenului. Cărbunii activi obținuți la activare cu acid fosforic (CAN-17M, CAN-17N), au o capacitate de adsorbție scăzută, chiar având o suprafață specifică mare; explicația vine din volumul scăzut a microporilor.

Din toată seria de cărbuni activi studiați, pentru două probe (CAN-1K și CNK-4) au fost obținuți parametri care satisfac cerințele enunțate anterior, partea de masă a hidrogenului stocat fiind mai mare de $5,5\%$. Pe aceste probe au fost măsurate izotermele de adsorbție a hidrogenului la 296K . Partea de masă a hidrogenului adsorbit la 296K s-a dovedit a fi scăzută, constituind $0,08\%$ pentru proba CAN-1K și $0,05\%$ pentru cărbunele activ CNK-4.

Energia de adsorbție pentru proba CAN-1K, calculată din ecuația Dubinin-Radushkevich, constituie $6,75$ kJ/mol (la 77K) și $2,21$ kJ/mol (la 296K). Pentru proba de cărbune activ CNK-4, energiile de adsorbție au valorile $6,40$ kJ/mol (77K) și $1,90$ kJ/mol (296K). Datele obținute indică o interacțiune slabă a moleculelor de hidrogen cu suprafața cărbunelui activ, chiar și la 77K . Pentru obținerea valorilor mai sporite a energiei de adsorbție este nevoie de a modifica chimia suprafeței CA, în același timp, păstrându-se volumul microporilor și suprafața specifică mare.

În Figura 7 sunt prezentate izotermele de adsorbție a hidrogenului pe cărbunele activ CNK-4 la 77 K și 296 K. Dependența liniară a adsorbției la 296K în raport cu presiunea, indică o afinitate slabă adsorbat-adsorbant.

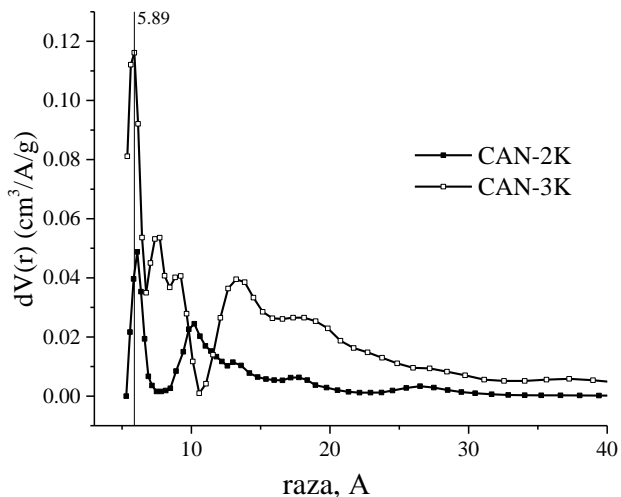


Fig. 6. Curbele de repartiție a volumului porilor în funcție de rază pentru cărbunii activi CAN-2K și CAN-3K.

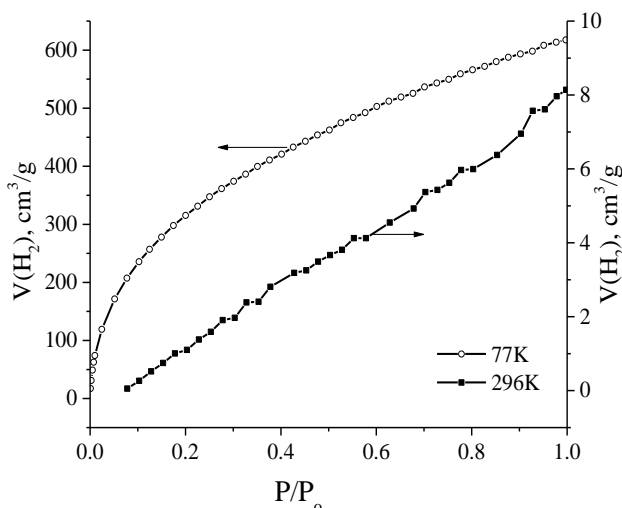


Fig. 7. Izotermele de adsorbție a hidrogenului pe cărbunele activ CNK-4 la 77 K și 296 K.

4.3 Testări microbiologice a cărbunilor activi

Analizele microbiologice a probelor de cărbune activ impregnate cu preparatul Enoxil și nanoparticule de Ag și Se s-au efectuat pe bacteriile Gram-negativ *Escherichia coli* și tulpinile de fungi - *Candida albicans*, codurile de catalogare din Colecția Americană de Culturi Tip - 25922 și 10231, respectiv. Metoda de analiză utilizată permite studiul cinetic al acțiunii preparatului asupra culturilor și stabilirea timpului în care preparatul manifestă proprietăți bactericide. După cum s-a constatat, numărul unităților formatoare de colonii a bacteriei *Escherichia coli*, în proba de control crește peste 24 ore, indicând lipsa influenței factorilor externi. Concentrația fungilor *Candida albicans* se diminuează cu 30% timp de 24 ore. Probele de cărbune activ impregnate cu nanoparticule au o acțiune întârziată asupra bacteriei *Escherichia coli*, efectul bactericid urmărindu-se abia după 4 ore pentru Se și 24 ore pentru nanoparticulele de Ag. În raport cu *Candida albicans*, pentru proba care conține nanoparticule de Se, de asemenea se constată o perioadă, pe parcursul căreia preparatul este pasiv, după care, are loc scăderea bruscă a numărului de colonii. Aceste observații pot fi explicate prin prezența unui înveliș protector în cazul nanoparticulelor, care nu le permite să se aglomereze și să interacționeze cu oxigenul din aer, dar, totodată previne contactul direct cu microorganismele.

Proba de cărbune activ impregnată cu Enoxil manifestă proprietăți bactericide după 4 ore în cazul *Escherichia coli* și inhibă dezvoltarea fungilor *Candida albicans*. Șirul activității cărbunilor

activi modificați în raport cu *E. Coli* este: CAN-17N-E > CAN-17N-S > CAN-17N-P, iar pentru *Candida albicans*: CAN-17N-P > CAN-17N-E > CAN-17N-S. Rezultatele obținute indică la o activitate diferită a probelor de cărbuni activi obținuți, prin urmare, făcând posibil diversificarea domeniilor de aplicare a lor.

4.4 Regenerarea cărbunilor activi prin tratare cu microunde

Procesele de adsorbție a poluanților organici din ape sunt studiate detaliat de cercetătorii din întreaga lume, mecanismele generale de reținere a poluanților fiind cunoscute, însă, comportarea lor în sistemele acvatice locale, necesită a fi studiată în condiții reale. Utilizarea rațională a cărbunilor activi presupune sporirea eficacității lor, prin utilizarea repetată, fiind supuși procesului de regenerare.

Regenerarea cărbunilor activi utilizați în procesele de purificare a apei potabile

Scopul acestui subcapitol a fost analiza calității apelor râului Nistru și a parametrilor fizico-chimici a cărbunilor activi produși în R. Moldova, obiectivul final fiind utilizarea lor în procesele de potabilizare a apelor reale. De asemenea la această etapă au fost studiate procesele de regenerare clasice și prin tratare cu microunde a cărbunilor activi după utilizarea lor în filtrele de purificare a apelor la stația de tratare a S.A. *Apă-Canal*, Chișinău. Pe parcursul studiului au fost determinați compușii organici prezenți în apă după procesele de clorurare primară, coagulare și decantare; de asemenea a fost comparată capacitatea de adsorbție a CA autohton (CAS-32) și a celui utilizat la stația de tratare a apelor în prezent (AG-3). Pentru aceasta, la stația de tratare a apei a S.A. *Apă-Canal* au fost instalate două filtre care conțineau câte 200 g cărbune activ de fiecare tip, prin care timp de 30 zile s-a trecut apă nepurificată din râul Nistru. Pentru a determina parametrii de structură a cărbunilor activi până și după procesul de adsorbție au fost măsurate izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pe acești cărbuni din care au fost calculați parametrii de structură a lor. După aceasta, cărbunii au fost supuși regenerării prin metoda clasică în cuptor electric și prin tratare cu microunde, rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 7.

Tabelul 7. Regenerarea cărbunilor activi după utilizare la stația de tratare a apelor S.A. *Apă-Canal*, Chișinău

CA	Regenerare termică						Regenerare cu microunde					
	T _{max} , °C	t, min	η _{masa} %	S _{BET} , m ² /g	η _{supr} %	V _s , cm ³ /g	T _{med} [*] , °C	t, min	η _{masa} %	S _{BET} , m ² /g	η _{supr} %	V _s , cm ³ /g
AG-3	900	180	88,5	819,0	87,0	0,434	500	20	86,5	945,3	101	0,536
CAS-32	900	180	70,2	1297,9	80,9	0,669	500	20	81,2	1327,8	82,7	0,700

*- temperatura medie a probelor de CA la tratare cu microunde

După cum se observă din Tabelul 7, procesul de regenerare decurge cu pierderi de masă (până la 30%) și micșorarea suprafeței specifice (până la 20%), pierderile de masă se datorează atât proceselor de oxidare a cărbunilor cât și destrucției poluanților și eliminării produșilor de descompunere a lor; concomitent cu aceste procese are loc și o reactivare a cărbunilor, ceea ce se

observă pentru cărbunele AG-3 regenerat cu microunde, pentru care se constată o creștere a suprafeței specifice și a volumului sorbtiv. Pentru cărbunele CAS-32 se constată o pierdere de masă mai mare, aceasta se explică prin materia primă diferită utilizată la obținerea lui: cărbunele AG-3 provine din cărbune de pământ, pe când cărbunele CAS-32 este produs din sămburi de prune.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Lucrarea prezentată cuprinde un studiu amplu al procedeelelor și metodelor de sinteză și regenerare a cărbunilor activi. Cu toate că obiectivele inițiale propuse spre realizare includeau studiul condițiilor și parametrilor de activare a biomasei și regenerarea cărbunilor activi prin tratare cu microunde, rezultatele obținute pe parcurs au cuprins un șir de alte probleme esențiale, rezultând într-un studiu multilateral a problematicii tratării cu microunde a substanțelor carbonice. Problemele apărute au fost soluționate prin elaborarea procedeelelor și instalațiilor originale, care au permis obținerea rezultatelor cu un înalt grad de reproductibilitate. Aceasta se confirmă prin rezultatele optimizării matematice, care au indicat o coincidență de peste 95 % a datelor prezise teoretic cu cele obținute experimental.

Aspectul teoretic cel mai important al acestei lucrări poate fi numit propunerea mecanismului de interacțiune a substanțelor carbonice în câmp cu microunde. Argumentele experimentale prezentate indică o corelare satisfăcătoare a structurii cu proprietățile cărbunelui activ, fiind în concordanță atât cu rezultatele proprii cât și cu cele cunoscute în literatura științifică.

Diversitatea rezultatelor cu potențial aplicativ indică utilitatea cărbunelui activ nu doar ca adsorbant, dar și ca suport pentru preparate cu activitate biologică. Posibilitatea regenerării eficiente a cărbunilor activi epuizați prin tratare cu microunde este rezultatul aplicativ de bază prezentat în acest studiu. Procedul de măsurare a temperaturii în cuptorul cu microunde, cât și elaborarea principiilor care stau la baza reactoarelor de activare în câmp cu microunde, de asemenea prezintă un interes deosebit, cu potențial de aplicare.

Rezultatele obținute pe parcursul acestui studiu permit formularea următoarelor concluzii:

1. A fost demonstrată eficiența energetică a utilizării microundelor în procesele de activare și regenerare a cărbunilor activi, în raport cu metoda clasică de încălzire. Aceasta se datorează mecanismului specific de încălzire și a particularităților precum: lipsa inerției și viteză ridicată a încălzirii, concentrarea energiei în probă, selectivitatea încălzirii.
2. Optimizarea matematică a procesului de activare a cojilor de nuci cu acid fosforic prin tratare cu microunde a permis stabilirea factorilor relevanți a procesului: contribuția majoră asupra suprafeței specifice a cărbunilor activi este determinată de dimensiunile particulelor materiei prime (52%) și concentrația agentului de activare (37%) [7].
3. S-a demonstrat influența proprietăților electrice a materialelor carbonice asupra modului de interacțiune cu microundele: probele obținute la temperaturi joase ($T < 500^{\circ}\text{C}$) sau cele cu

rezistență electrică mare, nu pot fi încălzite direct prin tratare cu microunde; dinamica încălzirii cărbunilor activi la tratare cu microunde depinde de rezistența electrică inițială a probei. Totodată, rezistența electrică poate servi ca parametru care caracterizează capacitatea substanțelor carbonice de a se încălzi fiind expuse în câmp cu microunde.

4. A fost stabilit mecanismul interacțiunii microundelor cu substanțele carbonice care constă în acumularea sarcinilor electrice pe suprafața particulelor de cărbune prin polarizarea interfacială cu descărcarea ulterioară a lor prin defalcare electrică, proces însoțit de degajare de căldură.
5. Modelarea proceselor de activare a biomasei cu acid fosforic și hidroxid de potasiu, utilizând analiza termică combinată, a permis stabilirea intervalelor de temperaturi la care se produce deshidratarea, carbonizarea și activarea. S-a elucidat că activarea cu acid fosforic decurge în intervalul de temperaturi 460-650 °C, iar mărirea temperaturii duce la scăderea semnificativă a randamentului. Activarea cu hidroxid de potasiu decurge în domeniul de temperaturi mai mari de 800 °C, randamentul fiind puternic influențat de raportul agent de activare/materie primă. Datele obținute sunt valabile atât pentru procedeul clasic de încălzire, cât și pentru cel de tratare cu microunde [5, 9].
6. S-a demonstrat că spre deosebire de metoda clasică de încălzire, în cazul încălzirii cu microunde agentul de activare are un rol suplimentar care constă în inducerea și schimbarea proprietăților dielectrice al amestecului, în dependență de concentrația agentului de activare. Tratarea cu microunde a biomasei impregnate cu hidroxid de potasiu permite obținerea cărbunilor activi cu suprafețe specifice sporite (1600-1800 m²/g), având o structură preponderent microporoasă. Acidul fosforic permite obținerea cărbunilor activi cu structură mixtă a porilor, totodată păstrând morfologia materiei prime [10].
7. A fost stabilită contribuția microporilor cu dimensiuni mai mici de 7 Å în procesele de adsorbție a hidrogenului. S-a elucidat că parametrii relevanți în procesul de adsorbție a hidrogenului sunt volumul microporilor și energia de adsorbție, ultimul rezultând din chimia suprafeței adsorbantului [11, 12].
8. Cărbunii activi impregnați cu preparate biologic active – Enoxil precum și cu nanoparticule de Ag sau Se, au proprietăți bactericide pronunțate. Totodată studiile cinetice au elucidat o întârziere a activității nanoparticulelor, efect cauzat de prezența învelișului de protecție a nanoparticulelor.
9. Studiul comparativ a regenerării cărbunilor activi epuizați a indicat o eficiență majoră a microundelor, în raport cu metoda clasică de regenerare; aceasta rezidă din micșorarea energiei și timpului, dar și păstrarea parametrilor de structură a cărbunilor activi regenerați prin tratare cu microunde [13-15].

RECOMANDĂRI PRACTICE

- Transferul procedurii de sinteză a cărbunelui activ prin tratare cu microunde la scară industrială poate fi realizat luând în considerare următoarele aspecte: biomasa absoarbe slab microundele, prin urmare este nevoie de o încălzire suplimentară până atingerea temperaturii de 500-600 °C sau introducerea în sistem a substanțelor susceptibile la acțiunea microundelor; materialul reactorului de activare trebuie să fie transparent pentru microunde, fiind capabil să reziste gradientelor mari de temperatură; monitorizarea temperaturii trebuie efectuată în mai multe zone a reactorului pentru a evita supraîncălzirea locală; pentru a obține adsorbanți cu o structură omogenă se recomandă de a alege materie primă cu dimensiunile particulelor cât de mică posibilă, aceasta va spori și o omogenitate maximă a încălzirii.
- Pentru a impregna uniform materia primă cu agent de activare la temperatura mediului ambiant este nevoie de o perioadă de contact de cel puțin 24 ore, dimensiuni mici a particulelor și o agitare continuă. Pentru a intensifica această etapă se recomandă o încălzire suplimentară a amestecului.
- În cazul când activării se supune amestecul format din materie primă și agent de activare se recomandă o încălzire treptată pentru a elimina volatilizarea rapidă a agentului de activare.
- Particularitățile încălzirii cu microunde trebuie studiate mai detaliat în raport cu metoda fizico-chimică de activare, în special activarea cu oxigen. În cazul rezultatelor pozitive, efectul economic va fi remarcabil ca rezultat a combinării următorilor factori: utilizarea unui procedeu de încălzire econom, materie primă provenită din deșeuri agricole și agent de activare ieftin care nu poluează mediul și produsul finit.
- Regenerarea cărbunilor activi prin tratare cu microunde poate fi implementată mult mai simplu datorită capacității cărbunelui activ de a se încălzi rapid până la temperaturile necesare, efectul economic rezultând din timpul scăzut, necesar decurgerii procesului și pierderi nesemnificative a masei adsorbantului pe parcursul regenerării. Cerințele față de reactorul în care se produce regenerarea sunt similare celor pentru reactoarele de activare.

Problema științifică soluționată constă în propunerea unui mecanism original de încălzire a substanțelor carbonice la tratare cu microunde. Pentru prima dată au fost evidențiați factorii determinanți care duc la încălzirea cărbunilor la tratare cu microunde, făcând posibilă prezicerea comportării altor materiale în condiții similare.

BIBLIOGRAFIE

1. Lupașcu T. Cărbuni activi din materii prime vegetale. Chișinău: Știința, 2004. 224 p.
2. Guo Y., Rockstraw D. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. In: Carbon, 2006, vol. 44(8), p. 1464–1475.
3. Ahmed Hared I. et. al. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies. In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, vol. 79(1-2), p. 101–105.
4. Ortega A. The kinetics of solid-state reactions toward consensus? Part I: Uncertainties, failures, and successes of conventional methods. In: Int. J. Chem. Kinet., 2001, vol. 33(6), p. 343–353.
5. Petuhov O., Lupașcu T. Non-isothermal kinetics of dehydration, combustion and activation of nut shells with phosphoric acid, Ecological & Environmental Chemistry-2017, 6th International Conference, March 2-3, 2017, Chisinau, Moldova, p. 70,
6. Roy R. A primer on the Taguchi method. 2nd ed. Dearborn MI: Society of Manufacturing Engineers, 2010. p. xii, 304 p.
7. Petuhov O. Application of Taguchi optimization method in the preparation of activated carbon by microwave treatment. In: Chemistry Journal of Moldova, 2015, vol. 10, nr.1, p.95–103.
8. Niaz S., Manzoor T., Pandith A. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, vol. 50, p. 457–469.
9. Petuhov O. Studying the kinetics of walnut shells pyrolysis and combustion in various atmosphere using thermogravimetric analysis. Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 25 - 28 August 2015, Ljubljana, p.173.
10. Petuhov O., Lupașcu T. Effects of activation scheme on porous properties of prepared by microwave treatment activated carbons. Ukrainian Conference with international participation *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, Kyiv, Ukraine, 2015, p. 12.
11. Petuhov O., Lupașcu T. Hydrogen adsorption properties of microwave activated carbons. The XVIII-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chisinau, 2015, p.122.
12. Petuhov O. Comparative study of hydrogen and nitrogen adsorption onto microwave activated carbon. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, Kyiv, Ukraine, 2016, p. 73.
13. Petuhov O. Utilizarea cărbunilor activi autohtoni în procesele de potabilizare a apelor la S.A. "Apă-Canal Chișinău". In: Conferința științifică Republicană "Chimia ecologică și estimarea riscului chimic", Ediția a XII-a, Chisinau, 2012.
14. Petuhov O. Studiul posibilitatii de regenerare a carbunilor activi saturati cu albastru de metilen, prin tratarea cu microunde. VI edition International Conference of Young Researchers, 7, 2008 Chișinău, Moldova, p. 84.
15. Petuhov O., Lupascu T. Исследование процессов микроволновой регенерации отработанных активных углей. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности, XIII Всероссийский симпозиум, Москва-Клязьма, 20-24, апреля 2009, p. 118.

ADNOTARE

Petuhov Oleg: „*Sinteza și regenerarea cărbunilor activi prin tratare cu microunde*”, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2017. Teza constă din: introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 227 titluri, 3 anexe, 133 pagini text de bază, 54 figuri și 38 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 18 lucrări științifice.

Cuvinte cheie: microunde, cărbune activ, coji de nuci, adsorbție, analiză termică, optimizare matematică, microbiologie, rezistență electrică, cinetica în faza solidă, regenerare.

Domeniul de studiu: Chimie fizică

Scopul tezei: studiul și optimizarea proceselor de sinteză și regenerare a cărbunilor activi prin tratare cu microunde, evaluarea parametrilor de structură a adsorbanților obținuți și trasarea domeniilor de aplicație ale lor.

Obiective: studiul mecanismului de interacțiune a microundelor cu substanțele carbonice; analiza termochimică a materiei prime regenerabile (coji de nuci, sămburi de vișine, piersic, prune); cercetarea procedurilor chimice și fizico-chimice de activare a cărbunelui prin tratare cu microunde; regenerarea prin tratare cu microunde a cărbunilor activi epuizați; identificarea domeniilor de aplicare a cărbunilor activi.

Noutatea și originalitatea științifică: propunerea unui mecanism original de încălzire a substanțelor carbonice prin tratare cu microunde; calculul parametrilor cinetici a procesului de activare a cojilor de nuci cu acid fosforic.

Problema științifică soluționată: stabilirea mecanismului acțiunii agentului de activare asupra biomasei; determinarea condițiilor optime de sinteză a cărbunilor activi prin tratare cu microunde. Pentru prima dată se descriu factorii determinanți care duc la încălzirea cărbunilor la tratare cu microunde, făcând posibil de a prevedea comportarea altor materiale în condiții similare.

Semnificația teoretică: elucidarea influenței relației structură-proprietate asupra capacității de interacțiune a substanțelor carbonice cu microundele.

Valoarea aplicativă a lucrării. Rezultatele obținute pot fi implementate în procese tehnologice de obținere și regenerare a cărbunilor activi prin tratare cu microunde. Testările microbiologice ale adsorbanților impregnați cu preparatul Enoxil, precum și cu nanoparticule de argint sau seleniu, indică activitatea bactericidă a acestora, ce prezintă interes aplicativ pentru domeniul farmaceutic. Rezultatele studiului adsorbției hidrogenului permit stabilirea direcției de sinteză a adsorbanților carbonici cu valori a parametrilor de structură impuse de cerințele tehnice actuale privind stocarea hidrogenului.

Implementarea rezultatelor științifice. Validarea practică a rezultatelor obținute s-a realizat la S.A. *Apă-Canal* Chișinău și întreprinderea de producere a cărbunilor activi *Ecosorbent* Ștefan-Vodă. Procedeele de măsurare a temperaturii în cuptorul cu microunde a fost brevetat și aplicat pe parcursul întregului studiu științific.

АННОТАЦИЯ

Петухов Олег: "Синтез и регенерация активированных углей под воздействием микроволн" докторская диссертация химических наук, Кишинев, 2017. Диссертация состоит из: введения, четырех глав, общих выводов и рекомендаций, 227 источников библиографий, 3-х приложений, 133 страниц основного текста, 54 рисунков и 38 таблиц. Результаты исследования опубликованы в 18 научных работах.

Ключевые слова: микроволны, активированный уголь, ореховая скорлупа, адсорбция, термический анализ, математическая оптимизация, микробиология, электрическое сопротивление, кинетика твердофазных реакций, регенерация.

Область исследования: Физическая химия

Цели работы: исследования и оптимизация процессов синтеза и регенерации активированных углей под воздействием микроволн; оценка структурных параметров полученных адсорбентов и определение областей их применения.

Задачи: исследование механизма взаимодействия микроволн с углеродными материалами; термохимический анализ возобновляемого сырья (ореховая скорлупа, вишневые, персиковые и сливовые косточки); исследование химических и физико-химические процессов активации угля под воздействием микроволн; регенерация активированного угля; определения областей применения активированных углей.

Научная новизна и оригинальность: предложен оригинальный механизм нагрева углеродистых веществ под воздействием микроволн; рассчитаны кинетические параметры процесса активации фосфорной кислотой скорлупы грецкого ореха.

Решенная научная проблема: установлен механизм воздействия активирующего агента на биомассу; определены оптимальные условия для синтеза активированного угля под воздействием микроволн.

Теоретическая значимость: выяснение структурно-свойственных характеристик углеродсодержащих веществ на их способность взаимодействовать с микроволнами

Практическая значимость работы. Полученные результаты позволяют их внедрение в технологические процессы по получению и регенерации активированных углей под воздействием микроволн. Микробиологические испытания адсорбентов, пропитанных препаратом Epochil, наночастицами Se и Ag, обладают бактерицидной активностью и позволяют говорить об их большом потенциале в фармацевтической области. Исследование адсорбции водорода позволяет установить направление для синтеза углеродистых адсорбентов с целью достижения значений адсорбции, налагаемые техническими условиями.

Внедрение научных результатов. Практическое подтверждение результатов была проведена на А.О. *Apa-Canal*, Кишинев и на предприятие по производству активированных углей *Ecosorbent*, Штефан-Водэ. Метод измерения температуры в микроволновой печи был запатентован и успешно применен.

ANNOTATION

Petuhov Oleg: "Synthesis and regeneration of activated carbons under microwave treatment", thesis for Ph.D. in chemical sciences, Chisinau, 2017. The thesis consists of introduction, four chapters, conclusions and recommendations, bibliography of 227 sources, 3 annexes, 133 pages of basic text, 54 figures and 38 tables. The results were published in 18 scientific papers.

Keywords: microwave, activated carbon, nut shells, adsorption, thermal analysis, mathematic optimization, microbiology, electrical resistance, the kinetics of solid phase, regeneration.

The field of study: Physical chemistry

The aim of the work: optimizing the processes of synthesis and regeneration of activated carbons by microwave treatment, as well as assessing their structural parameters.

Objectives: studying the microwave interaction mechanism with carbonaceous substances; thermo-chemical analysis of some renewable raw materials (walnut shells, cherry, peach and plum kernels); investigation of chemical and physico-chemical processes of the charcoal activation by microwave treatment; regeneration of the exhausted activated carbons by microwave treatment; identifying the areas for application of the activated carbons.

Originality and scientific novelty: an original mechanism of heating the carbon materials by microwave treatment has been developed; calculation of the kinetic parameters for the process of activating the walnut shells by phosphoric acid.

The scientific problem solved: it was established the mechanism of activating agent action on biomass; the optimal conditions for the synthesis of activated carbons by microwave treatment were determined.

Theoretical significance: it was elucidated the influence of structure-property relationship on the ability of carbonaceous substances to interact with microwaves.

Applicative value of the work. The obtained data are intended to be implemented in technological processes for preparing and regeneration of activated carbons by microwaves treatment. Microbiological testing of adsorbents impregnated with Enoxil, or silver/selenium nanoparticles, present bactericidal activity that can find applicability in pharmaceutical industry.

The study on hydrogen adsorption allows identification of the course for synthesizing carbon adsorbents with the structure parameters imposed by the current technical requirements on hydrogen storage.

Implementation of scientific results. Practical validation of the obtained results was conducted at S.A. *Apa-Canal* Chisinau and at *Ecosorbent* company manufacturing the activated carbon, Stefan Voda. The method for measuring the temperature in the microwave oven was patented and successfully applied throughout all the scientific study.

PETUHOV OLEG

**SINTEZA ȘI REGENERAREA CĂRBUNILOR ACTIVI
PRIN TRATARE CU MICROUNDDE**

144.01-CHIMIE FIZICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 19.09.2017

Formatul hîrtiei 60x84 1/16

Hîrtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 42 exemplare

Coli de tipar: 1,9

Comanda nr. 98/17

Centrul Editorial-Poligrafic al USM

Str. Al. Mateevici 60, Chișinău, MD 2009, Republica Moldova