

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 MICROUNDRE

144.01-CHIMIE FIZICĂ

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific:

Lupașcu Tudor
academician,
doctor habilitat,
profesor cercetător

Autor:

Petuhov Oleg

CHIȘINĂU, 2017

© Petuhov Oleg, 2017

CUPRINS

ADNOTARE.....	4
LISTA ABREVIERILOR.....	7
INTRODUCERE.....	8
1. APLICAREA MICROUNDDELOR LA TRATAREA CĂRBUNILOR ACTIVI: REALIZĂRI ȘI PERSPECTIVE.....	15
1.1 Obținerea cărbunilor activi prin tratare cu microunde	15
1.2 Regenerarea cărbunilor activi prin tratare cu microunde.....	27
1.3 Interacțiunea microundelor cu materiale carbonice	29
1.4 Concluzii la capitolul 1.....	37
2. MATERIALE ȘI METODE.....	39
2.1 Materiale.....	40
2.2 Metode și procedee de analiză.....	41
2.3 Concluzii la capitolul 2.....	56
3. STUDII TEORETICE ȘI APLICATIVE DE SINTEZĂ ȘI REGENERARE A CĂRBUNILOR ACTIVI PRIN TRATARE CU MICROUNDE.....	57
3.1 Mecanismul de încălzire a substanțelor carbonice prin tratare cu microunde.....	57
3.2 Modelarea procesului de activare și regenerare a cărbunilor activi.....	71
3.3 Sinteza cărbunilor activi prin tratare cu microunde.....	79
3.4 Optimizarea matematică a procesului de sinteză a cărbunilor activi.....	95
3.5 Studiul cărbunilor activi utilizând spectroscopia în domeniul infraroșu.....	102
3.6 Studiul morfologiei cărbunilor activi prin microscopia electronică de baleiaj.....	106
3.7 Concluzii la capitolul 3.....	110
4. MODIFICAREA CHIMIEI SUPRAFETEI ȘI APLICĂRI PRACTICE A CĂRBUNILOR ACTIVI.....	111
4.1 Oxidarea cărbunilor activi prin metoda de ozonare.....	111
4.2 Adsorbția hidrogenului pe cărbuni activi.....	119
4.3 Testări microbiologice ale cărbunilor activi.....	122
4.4 Regenerarea cărbunelui activ prin tratare cu microunde.....	125
4.5 Concluzii la capitolul 4.....	130
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....	131
BIBLIOGRAFIE.....	134
ANEXE.....	147
Anexa 1 Materiale suplimentare la capitolul 3.....	148
Anexa 2 Materiale suplimentare la capitolul 4.....	160
Anexa 3 Diplome, mențiuni, acte de implementare.....	163
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	167
CV-ul AUTORULUI.....	168

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, sâmburi de vișine, piersic, prune); cercetarea procedeelelor 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. Procedul 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 Enoxil, 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 the adsorbents impregnated with the 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.

LISTA ABREVIERILOR

CA	cărbune activ
CN	coji de nuci
AA	agent de activare
RI	raport de impregnare
MW	microunde
P	putere microunde
MP	materie primă
η	randament
TGA	analiza termogravimetrică
DTA	analiza termică diferențială
DTG	analiza termică derivată
ξ	viteză de încălzire
S_{BET}	suprafața specifică calculată din ecuația Brunauer – Emmett -Teller
E_a	energie de adsorbție
IR	infraroșu
ATR	reflexie totală atenuată
IRS	spectroscopia cu reflexie internă
XRD	difracția razelor X
ANOVA	analiza varianțelor
ATCC	Colecția Americană de Culturi Tip
E. Coli	Escherichia coli
UFC	unități formatoare de colonii
US	ultrasunet
CCO	consumul chimic de oxigen
ER	rezistență electrică
ρ_v	rezistența electrică volumetrică

INTRODUCERE

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, deseori intenționat ascunse, a acțiunii iraționale a omului asupra naturii. Posibil 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.

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.

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 [1]. Prin urmare există volume semnificative de biomasă, la costuri relativ scăzute, care pot fi utilizate în producerea de combustibil, produse chimice și diverse materiale. Biomasa, ca materie primă pentru practicile industriale, va deveni din ce în ce mai atractivă, reieșind din rezervele fosile care continuă să se diminueze. Conversia unor astfel de precursori în adsorbanți carbonici este un domeniu de cercetare și de interes comercial cu perspectivă. Producția cărbunelui activ la nivel global este peste 1 milion tone [1], fiind în creștere permanentă. Domeniile de utilizare ale cărbunelui activ sunt foarte variate: purificarea apelor, aerului și solului, stocarea energiei (supercondensatoare, adsorbția hidrogenului și metanului), cataliza eterogenă, medicină, tehnologia alimentară ș.a. Metoda clasică de obținere a cărbunelui activ are la bază procesul termochimic de activare a precursorului carbonic (cărbune de pământ, lemn, coji de nuci, sămburi de fructe, deșeuri polimerice sintetice) cu formarea unei rețele tridimensionale de pori de dimensiuni nanometrice. Deoarece procesul de activare decurge la temperaturi ridicate - până la 1000°C și durează câteva ore, costul de producție rămâne a fi ridicat, în special, aceasta se resimte în țările care nu dispun de surse ieftine de energie electrică, precum Republica Moldova. Ca

consecință, chiar având un suport bogat de materie primă regenerabilă provenit din deșeuri agricole, R. Moldova importă aproape 100% de cărbuni activi necesari. Această neglijență trebuie cât de curând soluționată, având în vedere domeniile strategice în care se utilizează cărbunele activ pe piața locală [2]: purificarea apei potabile, tehnologia farmaceutică, producerea vinurilor, zahărului, alcoolului, decolorarea și purificarea produselor chimice și farmaceutice. Soluționarea problemei enunțate, trebuie să vină prin studiul și implementarea tehnologiilor cu consum redus de energie, dar și obținerea cărbunilor activi cu parametri sporți - doar astfel produsul final va putea concura eficient.

O tehnologie mai puțin tradițională de încălzire, care în ultimele decenii atrage atenția cercetătorilor din diverse domenii este tratarea cu microunde. Implementarea acestui procedeu de încălzire la nivel industrial a adus rezultate apreciabile, care nu doar a diminuat substanțial consumul energetic, dar a permis reducerea ciclului tehnologic de producere [3]. Uscarea, pasteurizarea și sterilizarea produselor alimentare [4], sinteza chimică [5, 6], remediarea solului contaminat și prelucrarea minereurilor [7], extracția și desorbția [8], uscarea lemnului și sinterizarea materialelor ceramice [9] sunt domenii în care energia microundelor pe larg se aplică la scară industrială. Îmbinarea factorilor enumerați - materia primă locală regenerabilă și procedee tehnologice cu consum energetic redus, ar permite obținerea cărbunilor activi cu parametri sporți, diminuând esențial costul lor.

Scopul lucrării constă în 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 ale acestora.

Obiectivele propuse spre realizare în cadrul lucrării:

- 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 procedeeleor chimice și fizico-chimice de activare a cărbunilor
- Optimizarea matematică a procesului de sinteză a cărbunilor activi
- Modificarea chimiei suprafeței prin oxidare și impregnare cu nanoparticule
- Utilizarea metodelor fizico-chimice de analiză a structurii și proprietăților adsorbanților
- Regenerarea prin tratare cu microunde a cărbunilor activi epuizați
- Identificarea domeniilor de aplicare a cărbunilor activi

Noutatea științifică a rezultatelor obținute

- 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 se resimte prin inducerea și schimbarea proprietăților dielectrice a amestecului, în dependență de concentrația agentului de activare.

Problema științifică soluționată constă în 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 a studiului efectuat constă în elucidarea relației structură-proprietate a substanțelor carbonice și propunerea mecanismului de interacțiune al acestora cu microundele. Rezultatele modelărilor proceselor de activare a cărbunilor, dar și studiul cinetic al proceselor eterogene permit predicția comportamentului termic a sistemelor studiate în alte condiții de temperatură, posibilitatea unui control 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.

Implementarea rezultatelor. Procedeul 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 s-a realizat prin publicarea articolelor și prezentarea comunicărilor științifice la diverse conferințe și simpozioane științifice naționale și internaționale:

- Ecological & Environmental Chemistry-2017, 6th International Conference, 2017, Chişinău
- Chemistry, Physics and Technology of Surface, 2016, Kiev, Ucraina
- Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, ediția 3, 2015, Ljubljana, Slovenia.
- Ukrainian Conference with international participation dedicated to the 85th anniversary of the birthday of Academician of NAS of Ukraine A.A. Chuiko *Chemistry, Physics And Technology of Surface*, 2015, Kiev, Ucraina.
- Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry, 2015, Chişinău.
- 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, Chisinau.
- Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. XIV Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых, 2010, Москва – Клязьма.
- Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности, XIII Всероссийский симпозиум, 2009, Москва-Клязьма.
- VI edition International Conference of Young Researchers, 2008 Chişinău, Moldova.

În total, la tema tezei au fost publicate 3 articole în reviste recenzate, 14 rezumate la conferințe din domeniu și obținut un brevet de invenție.

În cadrul conferinței *Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности, XIII Всероссийский симпозиум*, Moscova, 20-24 aprilie 2009, lucrarea ***Исследование процессов микроволновой регенерации отработанных активных углей***, a fost apreciată cu o diplomă de gradul trei în concursul prezentărilor științifice ale tinerilor cercetători.

Seria de lucrări prezentate la *Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, Ljubljana, Slovenia: ***Studying the kinetics of walnut shells pyrolysis and combustion in various atmosphere using thermogravimetric analysis*** și ***Thermal analysis and modelling study of carbon activation processes*** au fost apreciate printr-un grant și diplomă, acordat tinerilor cercetători din Europa centrală și de vest.

Sumarul compartimentelor tezei. Lucrarea este structurată în patru capitole de bază în care sunt expuse noțiunile teoretice și rezultatele experimentale proprii obținute pe parcursul realizării scopului și obiectivelor propuse.

În capitolul 1 - **Aplicarea microundelor la tratarea cărbunilor activi: realizări și perspective** sunt prezentate metodele și procedeele clasice de bază aplicate în sinteza și regenerarea cărbunilor activi. În continuare sunt expuse avantajele procedeele de tratare cu microunde și argumentarea beneficiilor rezultate. Este prezentată o revizie desfășurată a publicațiilor din domeniul obținerii și regenerării cărbunilor activi prin tratare cu microunde, după care, sunt discutate printr-un aspect critic, rezultatele expuse, indicându-se problemele de bază care necesită a fi soluționate. De asemenea în capitolul 1 sunt descrise mecanismele actuale de interacțiune a materialelor carbonice cu microundele, prezentate în lucrările științifice și introduse noțiunile de bază din domeniul dielectricilor, material necesar pentru descrierea rezultatelor experimentale din acest studiu.

În capitolul 2- **Materiale și metode** este descrisă materia primă utilizată în procesul de sinteză a cărbunilor activi și prezentate metodele aplicate. În acest capitol sunt prezentate procedeele și instalațiile originale elaborate și utilizate pe parcursul cercetărilor.

Capitolul 3- **Studii teoretice și aplicative de sinteză și regenerare a cărbunelui activ prin tratare cu microunde** începe cu o succintă analiză critică a mecanismelor de interacțiune a microundelor cu materialele carbonice, propuse în literatura din domeniu, după care sunt minuțios analizați factorii care influențează dinamica încălzirii cărbunelui, la tratare cu microunde. Aici se aduc argumente în favoarea influenței rezistenței electrice și variației acestei caracteristici odată cu temperatura. Sunt prezentați parametrii de structură a probelor analizate, determinate prin analiza adsorbției gazelor, difracția razelor X, analiza termică și spectroscopia în domeniul infraroșu. Finalitatea acestui subcapitol rezidă în propunerea unui mecanism original de interacțiune a substanțelor carbonice cu microundele.

În subcapitolul care urmează au fost prezentate modelările procesului de activare a biomasei și regenerării cărbunelui activ, utilizând analiza termică combinată. Aici se discută comportamentul materiilor prime la tratare termică, dar și a biomasei intacte și carbonizate impregnate cu agenți de activare - acid fosforic și hidroxid de potasiu. Cinetica neizotermă lineară a proceselor de activare și combustie a cojilor de nuci, expusă la sfârșitul subcapitolului, descrie aspectele teoretice și practice a rezultatelor obținute.

Sinteza cărbunilor activi la tratare cu microunde este descrisă în subcapitolul 3.3. Evaluarea consumului energetic și a materialelor suplimentare, a fost efectuată printr-o analiză comparativă a metodei de încălzire clasică și celei cu microunde. Aici sunt prezentate procedeele fizico-chimice

de activare cu vaporii de apă și oxigenul din aer a biomasei, după care sunt descrise studiile și rezultatele activării cu agenți chimici - clorura de zinc, acidul fosforic, hidroxidul de natriu și potasiu. În acest fragment sunt expuse analizele comparative a acțiunii agenților de activare asupra parametrilor de structură a cărbunilor activi, dar și unele procedee de diminuare a consumului energetic. Rezultatele obținute la această etapă au determinat stabilirea limitelor de variație a parametrilor de activare, ceea ce a permis finalizarea obiectivului printr-o serie de optimizări matematice, rezultatele și concluziile cărora sunt prezentate în același subcapitol. Studiul în domeniul infraroșu a unor probe reprezentative de cărbuni activi sunt prezentate în subcapitolul 3.6. Studiul morfologiei cărbunilor activi prin utilizarea microscopiei electronice de baleiaj și concluziile generale încheie capitolul 3.

Modificarea chimiei suprafeței și aplicări practice a cărbunilor activi - capitolul 4 al lucrării, în care se descriu unele aplicații ale cărbunilor activi sintetizați, a avut ca scop argumentarea practică a rezultatelor obținute. Inițial sunt descrise diverse procedee de modificare a proprietăților chimice a suprafeței cărbunilor activi, în vederea funcționalizării lor. Aici se discută procedeul de oxidare prin ozonare, impregnare cu materiale biologic-active și introducerea heteroatomilor în structura adsorbanților. De asemenea în acest capitol sunt prezentate rezultatele și discuțiile adsorbției hidrogenului și activității microbiologice a cărbunilor activi impregnați cu preparate biologic active. În continuare sunt prezentate procedeele de regenerare a cărbunilor activi prin tratare cu microunde și analiza comparativă în raport cu metodele clasice de regenerare. Cărbunii activi regenerați au fost anterior utilizați în adsorbția componentelor din ape reale și din ape cu compoziție modelată, urmărindu-se indicii de calitate a apei și a cărbunilor până și după regenerare.

Lucrarea finalizează cu concluzii generale și recomandări practice.

Rezultatele de bază prezentate în acest studiu au fost realizate în laboratorul de Chimie Ecologică al Institutului de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei. Unele măsurători au fost efectuate în Institutul de Fizică Aplicată al A.Ș.M. (măsurarea rezistenței electrice a pulberilor de cărbune), Universitatea Tehnică a Moldovei (microscopia electronică de baleiaj), Centrul Național de Sănătate Publică (testări microbiologice) și Institutul National pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației din București (difracția razelor X pe pulberi).

O parte din rezultate au fost obținute în cadrul proiectelor naționale și internaționale:

- Nanoporous and Nanostructured Materials for Medical Applications – NANOMED, proiect în cadrul programului H2020 - Call: MSCA-RISE-2016, nr.734641.
- NanoBioMat - Materiale Biocompatibile/Bioactive Nanostructurate, proiect internațional în cadrul programului FP7, nr. 612484.

- Synthesis of polyfunctionalised silica and carbon(Materials with immobilised bactericide nanoparticles (Cu, Ag, Se) or immobilised pharmaceutical (chlorhexidine) and natural (tannin and tannin-based) - proiect internațional nr. 612484.
- Dirijarea caracteristicilor sorbțional-structurale ale adsorbanților carbonici și minerali și a materialelor polifuncționale în scopul utilizării lor în practică, proiect instituțional 15.817.02.16A.
- Obținerea și studiul noilor materiale polifuncționale și obiectelor mediului ambiant pentru elaborarea tehnologiilor ecologice durabile, proiect instituțional 11.817.08.25A
- Un nou sorbent-catalizator pentru purificarea apei de compuși ai fierului, manganului și hidrogenului sulfurat, proiect bilateral 10.820.08.11 UA.
- Utilizarea rațională a cărbunilor activi autohtoni în procesele de potabilizare a apelor la S.A. *Apă-Canal Chișinău*, 11.832.08.09A.

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

1.1. Obținerea cărbunilor activi prin tratare cu microunde

Obținerea cărbunilor activi (CA) este un proces costisitor energetic și de obicei de lungă durată [10]. Există două procedee industriale de obținere a CA: activarea fizico-chimică și activarea chimică. Delimitarea acestor procedee are mai cu seamă un caracter convențional, deoarece din punct de vedere chimic ambele procedee presupun o reacție chimică a unui precursor carbonic cu un agent chimic, care duce la „extracția” atomilor de carbon și mărirea capacității de adsorbție a produsului inițial. În cazul activării fizico-chimice, procesul decurge la o temperatură în intervalul 600-1200 °C, iar în calitate de agent de activare se utilizează dioxidul de carbon sau vaporii de apă. Procesul presupune două etape principale: carbonizarea materiei prime și activarea carbonizatului. Metoda chimică de activare decurge, de obicei, la temperaturi mai joase: 450-900 °C și activarea are loc într-o singură etapă principală și mai multe etape preparative care includ: procesul de uscare a materiei prime, impregnarea și spălarea CA. Agenții de activare chimică sunt mult mai diverși, cei mai utilizați fiind: hidroxidul și carbonatul de potasiu și sodiu, acidul fosforic și clorura de zinc. Metoda chimică permite o modelare a CA mai fină, obținându-se adsorbanți cu diverși parametri de structură [11].

Avantajele utilizării microundelor în diverse domenii contribuie la răspândirea aplicării lor tot mai largă. Microundele posedă unele caracteristici care nu sunt disponibile în procesele tradiționale de încălzire [12]: încălzirea selectivă, reacții autolimitate, încălzirea volumetrică, distribuția dirijată a câmpului electromagnetic, încălzirea rapidă și fără contact direct cu sursa de încălzire. Un avantaj major al utilizării microundelor este dat, cel mai probabil, de către concentrarea energiei doar în interiorul probei. Randamentul de transformare al energiei electrice în căldură dat de cuptoarele cu încălzitoare electrica tinde spre 100% [13], pe când randamentul de lucru al magnetronului este de 60-70% [12]. Cuptoarele cu microunde nu transformă direct energia electrică în energie termică; astfel, randamentul lor depinde mult de materialul încălzit. Teoretic, microundele pot fi transformate în căldură cu un randament de până la 100%, ceea ce se atinge foarte rar; prin urmare se poate obține un randament maxim al procesului de până la 70%. Așadar, s-ar părea că utilizarea microundelor ar fi mai puțin eficientă; totuși, căldura produsă de cuptoarele obișnuite este repartizată într-un volum destul de mare, comparativ cu dimensiunile probei, și doar o parte din căldură ajunge prin conductibilitatea termică și convecție până la probă. Restul căldurii se împrăștie în mediul înconjurător, și chiar mai mult, atunci când încălzirea este oprită, căldură acumulată de cuptor se pierde. Cuptoarele cu microunde permit realizarea unor sisteme care ar concentra energia doar în interiorul materialului care necesită a fi încălzit, deci de

a transmite fără pierderi energia până la probă. Cât de eficient va fi transformată această energie în căldură depinde, în primul rând, de materialul care este încălzit.

Primul cuptor cu microunde produs în serie a fost construit în anul 1952, până în anii 70 el nu a avut o răspândire largă, chiar și mai târziu rămâne să fie un utilaj exotic (cu excepția SUA și Japoniei). De menționat că începutul aplicării cuptoarelor cu microunde la nivel industrial începe cu utilizarea cuptoarelor casnice. În ultimele decenii, aplicațiile tratării cu microunde s-au extins considerabil. Astfel, după cum se observă din Figura 1.1, până la sfârșitul anilor 90, numărul publicațiilor științifice în care se descriu aplicări ale tratării substanțelor carbonice cu microunde, rămânea foarte redus. Însă, în ultimii ani, acest domeniu cunoaște un avânt remarcabil, aceasta se poate explica prin căutarea tehnologiilor noi cu consum redus de energie, dar și prin avantajele evidente și uneori deosebite a produselor obținute prin tratarea cu microunde, comparativ cu metodele tradiționale de încălzire.

Primul articol științific, în care se descrie posibilitatea obținerii CA la tratare cu microunde apare în anul 2000 [14]. Cu toate că tratarea substanțelor carbonice cu microunde se atestă și mai devreme, lucrările se referă la regenerarea cărbunelui activ [15–17] sau modificarea proprietăților chimice a suprafeței lui [18–20].

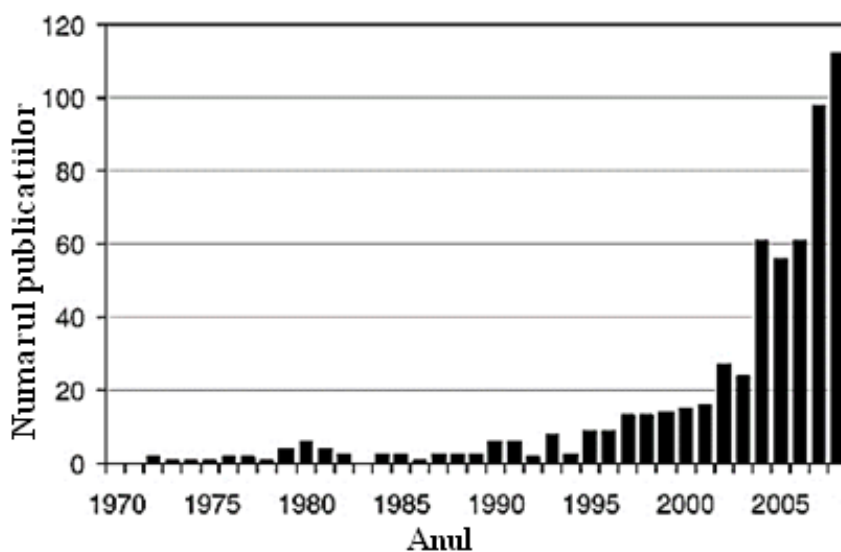


Fig. 1.1. Evoluția numărului publicațiilor științifice în perioada 1970-2010 referitor la tratarea cu microunde a substanțelor carbonice [21].

În Tabelul 1.1 este prezentată o analiză a publicațiilor în care se expun procedee și metode de obținere a CA prin tratare cu microunde din diferiți precursori. Deoarece în fiecare lucrare au fost obținuți o serie de CA, în tabel au fost incluse doar valorile randamentului și volumului total al porilor, care corespund CA cu suprafața specifică maximă.

Tabelul 1.1. Datele reviziei literaturii a condițiilor și parametrilor de structură a cărbunilor activi obținuți prin tratare cu microunde

Materie primă	Agent de activare	Tratare preliminară	Condiții de activare	Parametrii CA			Referința
				S _{BET} , m ² /g	V _s , cm ³ /g	η, %	
Coji de nuci de cocos	CO ₂	Carbonizare 1000 °C 2 ore	m= 25g P= 3000W t= 210min	2288	1,2990	8,25	[22]
Coji de nuci de cocos	H ₂ O	Carbonizare 1000 °C 2 ore	m= 25g P= 3000W t= 75min	2079	1,212	9,28	[22]
Sâmburi de palmier de ulei	CO ₂	Carbonizare 700 °C 3 ore	m= 2g P= 750W t= 60min	412,5	-	-	[14]
Cocă de <i>Jatropha</i>	H ₂ O	Carbonizare 600 °C 1 oră	P= 3000W t= 19min	1350	1,07	16,56	[23]
Coji de nuci de cocos	H ₂ O	Carbonizare 450 °C	m=25kg/h P=60kW	891	0,7233	69,74	[24]
Coji de nuci	H ₂ O	Carbonizare 600 °C	t= 41min	1328	0,72	52,17	[25]
Lemn de pin alb	ZnCl ₂	Impregnare 110 °C	m= 10g RI= 2,5/1 P= 700W t= 10min	1451	-	-	[26]
Păstăi de <i>Albizia lebbbeck</i>	K ₂ CO ₃	Impregnare 24 ore, temperatura camerei	m=3g RI=1,5/1 P=540W t= 8min	1676,6	0,708	26,2	[27]
Făină de alge	KOH	-	m=3g RI=0,5/1 t= 30min	1100	0,519	-	[28]
Păstăi de <i>Siris</i>	KOH	Impregnare 24 ore, temperatura camerei	m=3g RI=1/1 P=620W t= 8min	1824,8	0,782	22,48	[29]
Cocs de petrol	KOH	Impregnare 24 ore, 110 °C	m=25g RI= 1/1 P= 800W t= 10	1131	0,479	-	[30]
Smoală de gudron de cărbune	KOH	Impregnare până la masă constantă 130 °C	RI=8/1 t= 20min	4106	2,36	-	[31]
Deșeuri din piele	H ₃ PO ₄	Impregnare 1 oră, 105 °C	m=4g RI=1,25 P=700W t= 15min	638,57	-	36,25	[32]
Rășini fenolice	KOH	Impregnare 4 ore, 80 °C	m= 2,5g RI= 4 P= 390W t= 5min	2208	1,559	-	[33]

(continuarea Tabelului 1.1)

Materie primă	Agent de activare	Tratare preliminară	Condiții de activare	Parametrii CA			Referința
				S _{BET} , m ² /g	V _s , cm ³ /g	η, %	
Sâmburi de palmier de ulei	H ₃ PO ₄	Impregnare 4 ore 27 °C, uscare 24 ore 100 °C	m= 4g RI=2 P= 800W t= 15min	1473,5	-	-	[34]
Tulpini de tutun	K ₂ CO ₃	Carbonizare 450 °C	RI= 1,5/1 P= 700W t= 15min	2557	1,647	16,65	[35]
Nămoluri de epurare a apelor	KOH, ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄	Impregnare 2 zile 105–110 °C	m= 4kg P= 800W t=107min	130,7	0,13	66,4	[36]
Bambus	H ₃ PO ₄	-	m= 5g RI= 1/1 P= 350W t= 20min	1432	0,696	48	[37]
Lignină	ZnCl ₂	-	RI= 1/1,5 T= 600 °C t= 4min	1164	0,640	60,73	[38]
Nămol de celuloză	NaOH	-	m= 20g RI=2/1 P=1200W t= 5min	660	-	13	[39]
Semințe de dovleac	KOH	Carbonizare 750 °C	RI= 1/1 P= 600W t= 12min	737,90	0,370	-	[40]
Tulpină de bumbac	K ₂ CO ₃ KOH	Impregnare 24 ore, temperatura camerei	m= 6g RI=0,6 P=680W t= 8min	621,47 729,33	0,38 0,38	-	[41]
Tulpină de bumbac	H ₃ PO ₄	Impregnare 20 ore, temperatura camerei	m= 6g P= 600W t= 8min	652,82	0,476	-	[42]
Coajă de grepfrut	NaOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1/1,25 P= 800W t= 5min	1335	0,77	-	[43]
Fibre de palmier de ulei	KOH	Carbonizare 700 °C	RI= 0,5/1 P= 360W t= 5min	707,79	0,3805	-	[44]
Coji de nuci de fistic	KOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1,75/1 P= 600W t= 7min	1038,78	0,375	-	[45]
Reziduu de ulei de semințe de floarea-soarelui	K ₂ CO ₃	Carbonizare 700 °C	RI= 1 /1,5 P= 600W t= 8min	1411,55	0,836	-	[46]

(continuarea Tabelului 1.1)

Materie primă	Agent de activare	Tratare preliminară	Condiții de activare	Parametrii CA			Referința
				S _{BET} , m ² /g	V _s , cm ³ /g	η, %	
Sâmburi de curmal	KOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1,75/1 P= 600W t= 8min	856	0,4680	-	[47]
Coji de orez	K ₂ CO ₃ KOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1/0,75 P= 600W t= 7min	1165	0,78	-	[48]
Coji de nuci de cocos	KOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1,25 P= 600W	1356,25	0,780	80,75	[49]
Rumeguș de lemn	K ₂ CO ₃	Carbonizare 700 °C	RI= 1,25 P= 600W t= 6min	1496,05	0,864	80,75	[50]
Reziduu solid din industria de producere a biomotorinei	KOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1,0 P= 600W t= 7min	1372	0,76	73,78	[51]
Coajă de ananas	K ₂ CO ₃ KOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1,25/1 P= 600W t= 6min	1006	0,59	-	[52]
Coaja fructelor Jack	NaOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1,50 P= 600W t= 7min	1286,70	0,764	80,82	[53]
Coajă de portocale	K ₂ CO ₃	Carbonizare 700 °C	RI= 1,25/1 P= 600W t= 6min	1104,45	0,615	80,99	[54]
Păstăi de Siris	K ₂ CO ₃	uscare 110 °C Impregnare 24 ore, temperatura camerei	m= 3g RI= 1,50 P= 540W	1676,61	0,708	26,19	[55]
Sâmburi de <i>Lansium domesticum</i>	NaOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1,25/1 P= 600W t= 6min	1293,26	0,752	81,21	[56]
Coajă de durian	NaOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1,50/1 P= 600W t= 6min	1475,48	0,841	-	[57]
Trestie de zahăr	KOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1,25 P= 600W t= 5min	1620,69	0,979	-	[58]
Frunze de banan	KOH	Carbonizare 700 °C	RI= 1,75 P= 600W t= 4min	847,66	0,726	-	[59]
Cărbune de pământ	KOH	uscare 110 °C 4 ore	m= 10g RI= 1/3 P= 700 W t= 12 min	1770,49	0,99	-	[60]

(continuarea Tabelului 1.1)

Materie primă	Agent de activare	Tratare preliminară	Condiții de activare	Parametrii CA			Referința
				S_{BET} , m^2/g	V_s , cm^3/g	η , %	
Deșeuri de lână	H_3PO_4	Impregnare 10 ore, 105 °C	m= 5g RI= 1,5/1 P= 700W t= 15min	519	0,26	40,2	[61]
Cocs de petrol	KOH	Impregnare 2 ore, 80 °C	RI= 5/1 P= 250W t= 35min	2312	1,13	-	[62]
Coji de nuci de arahide	$ZnCl_2$	Impregnare 24 ore, 110 °C	m= 27g RI= 4/1 P= 600W t= 20min	1552	-	-	[63]
Tulpina viță de vie	H_3PO_4	Impregnare 7 ore, 110 °C	RI= 5/1 P= 400W t= 2min	1607	1,42	25	[64]
Coji de nuci de palmier de ulei	$ZnCl_2$	Impregnare 24 ore, 110 °C	m= 10g RI= 0,65 P=1050W t= 15min	1195	0,63	-	[65]
Coji de nuci de palmier de ulei	$ZnCl_2$	Impregnare 24 ore, 110 °C	m= 25g RI= 1,65 P=1200W t= 15min	1253,5	0,83	64	[66]
Tulpini de lotus	H_3PO_4	Impregnare 12 ore	RI= 2/1 P= 700W t= 15min	1431	1,337	31,7	[67]
Coji de nuci de migdal	H_3PO_4	Impregnare temperatura camerei	m= 5g RI= 2/1 P=900W t= 15min	1002,7	0,9597	49,65	[68]
Lemn de pin	-	Uscare 110 °C	m= 5g P= 800W t= 5min	220,5	0,081	-	[69]

Materia primă. Rezultatele prezentate în Tabelul 1.1 indică că marea majoritate a CA au fost obținuți din deșeuri agricole sub formă de coji de nuci, sâmburi de fructe, tulpini de plante, semințe și păstăi. Materia primă tradițională precum lemnul și cărbunele de pământ este rar întrebuințată. De asemenea sunt puțin studiate procesele de obținere a CA din deșeuri sintetice și petroliere. Aceasta se explică prin tendințele de utilizare eficientă a materialelor agricole, dar și prin originea autorilor, a căror state nu dispun de zăcăminte de cărbune și/sau forestiere. Analiza rezultatelor prezentate nu ne permite să evidențiem o materie primă mai potrivită pentru a obține CA cu o suprafață specifică și un randament mai mare - acești parametri sunt influențați de metoda de activare și tratarea preliminară a materiei prime. Cu toate acestea, materia primă utilizată determină

domeniul de aplicare a CA obținut. De exemplu, la stațiile de tratare a apelor sunt întrebuințați CA cu o densitate mai mare, care se obțin din cărbune de pământ sau coji de nuci.

Tratarea preliminară are un rol foarte important în procesul de activare prin tratare cu microunde. Deoarece materia primă absoarbe slab microundele [26, 70] este dificil de a atinge temperaturi suficiente pentru a avea loc procesul de activare. Pentru a elimina această inconveniență este necesară o prelucrare suplimentară sau introducerea în sistem a unor substanțe susceptibile la microunde [70]. Însă cel mai des se recurge la carbonizarea materiei prime până la 450-1000 °C, când mangalul obținut devine capabil de a absorbi microundele. Nu au fost găsite careva explicații referitor la temperatura optimă de pre-tratare, însă cel mai des, aceasta constituie minimum 600 °C. Această observație este importantă reieșind din considerentele că temperatura suficientă de a mangaliza materia primă este de 450 °C și o mărire a temperaturii, deci și a consumului de energie necesită o explicație argumentată.

O altă modalitate de a face ca materia primă să devină susceptibilă la acțiunea microundelor este impregnarea cu un agent chimic, cel mai des la 110 °C. Se poate constata că CA obținuți la impregnare la temperatura camerei posedă parametri de adsorbție scăzuți [27,29,30].

Agentul de activare. Metoda chimică de activare a găsit o aplicare mai largă spre deosebire de metoda fizico-chimică. Aceasta se explică prin unele dificultăți practice, dar și limitări a tratării cu microunde. Toate procedeele fizico-chimice de obținere a CA prezentate în literatură [14, 23–25], presupun carbonizarea preliminară a materiei prime prin metode clasice și doar apoi activarea cu microunde. Pentru a genera vapori de apă de asemenea se utilizează o sursă de încălzire externă. În literatură nu se atestă procedee de activare fizico-chimice care ar utiliza doar energia microundelor pe parcursul ciclului de producție a CA. Astfel se poate vorbi despre o metodă mixtă de obținere a CA. Un alt aspect, deseori puțin elucidat în studiile de referință, este construcția reactorului de activare. Dacă procedeul chimic de activare necesită reactor constructiv simplu, atunci procedeul fizico-chimic cere o construcție mai complexă cu sistem de admitere a agentului de activare și unul de omogenizare. Aceste inconveniențe au dus la o răspândire mai largă a procedeei chimice. Activarea cărbunelui cu microunde pe cale chimică, cel mai des, se reduce la aceeași agenți chimici ca și în cazul metodelor tradiționale de activare: hidroxizii și carbonații de potasiu și sodiu, acidul fosforic și mai rar clorura de zinc. Utilizarea limitată a clorurii de zinc se explică prin restricțiile impuse față de metale în produsul final, dar și prin poluarea mediului în procesul de producție [71, 72]. Parametrii de adsorbție a CA obținuți prin metoda chimică indică valori mai ridicate, în special CA activați cu hidroxidul de potasiu [31, 62]. Carbonatul de potasiu, de asemenea, permite obținerea CA cu indici de adsorbție sporiți [46, 55]. Mecanisme de activare, specifice pentru microunde, nu au fost elucidate în literatura de referință, totodată agenții de

activare au un rol suplimentar de a iniția procesul de încălzire la etapa inițială de activare în cazul când materia primă absoarbe slab microundele [73].

Raportul de impregnare (RI) a fost studiat de mai mulți cercetători, urmărindu-se variația parametrilor CA în funcție de concentrația agentului de activare. Comparativ cu metoda clasică de activare chimică, metoda de tratare cu microunde este mult mai susceptibilă schimbării RI și rezultatele obținute nu întotdeauna pot fi prezise printr-o modelare experimentală. Aceasta se explică prin schimbările neliniare a proprietăților dielectrice a amestecului, odată cu variația concentrației agentului de activare, astfel că dinamica ridicării temperaturii va varia semnificativ și, ca rezultat, procesul de carbonizare poate decurge pe căi diferite.

Creșterea capacității de adsorbție a colorantului albastru de metilen de la 56,52 până la 171,15 mg/g a fost observată după schimbarea RI de la 0,25 până la 1,25 [54]. CA a fost obținut prin impregnarea cojilor de portocale cu K_2CO_3 și tratarea ulterioară în cuptor cu microunde la putere constantă de 360W. Mărirea ulterioară a RI a dus la micșorarea capacității de adsorbție, autorii explicând observația prin blocarea porilor cu excesul de K_2CO_3 și potasiu metalic format în procesul de activare. Lărgirea și formarea porilor cu raza mai mare este o explicație suplimentară a descreșterii capacității de adsorbție a cărbunelui activ. Rezultate identice au fost observate în cazul impregnării cu KOH a reziduurilor provenite din industria biomotorinei [51] – lărgirea și formarea noilor pori a fost explicată prin difuzia potasiului metalic format în procesul de piroliză. Capacitatea de adsorbție a albastrului de metilen crește de la 132.74 până la 253.44 mg/g odată cu mărirea RI de la 0,25 până la 1,00 (raport de masă), activarea efectuându-se timp de 7 minute la o putere a microundelor de 600 W. Obținerea CA din deșeuri de tutun prin impregnare cu K_2CO_3 [35] a arătat că la un RI < 1,5 se formează o structură poroasă slab dezvoltată, totodată la un RI = 1,5 CA obținut posedă o capacitate maximă a adsorbției. Autorii indică că formarea porilor are loc în următoarea consecutivitate: a) descompunerea K_2CO_3 până la CO_2 și K_2O , b) reducerea K_2O până la potasiu, c) difuzia potasiului între straturile de carbon, odată cu atingerea temperaturii de fierbere a potasiului metalic. Odată cu creșterea RI până la 3, indicii de iod și adsorbția albastrului de metilen se diminuează de la 1834 și 517 mg/g până la 1350 și 290 mg/g, respectiv; efectul a fost explicat prin arderea carcasi carbonice și lărgirea porilor. Influența RI asupra capacității de adsorbție a CA obținut prin impregnare cu $ZnCl_2$ a tulpinilor de bumbac cu o ulterioară tratare cu microunde ($t=9$ minute, $P=560$ W) a indicat că la un RI cuprins în intervalul 0,8-1,6 (% de masă), are loc o creștere continuă a capacității de adsorbție a CA [74]. La RI = 2.0 clorura de zinc are rol de agent de deshidratare care previne formarea gudroanelor și altor lichide care blochează porii, astfel că substanțele volatile pot fi ușor eliminate prin canalele porilor și de pe suprafața cărbunelui în procesul de activare. Acest fenomen permite sporirea capacității de adsorbție a CA.

Raportul optim de impregnare a reziduurilor agricole, utilizând metoda de tratare cu microunde, variază în limitele 0,5:1-1,75:1 (% de masă) pentru activarea prin metoda chimică, iar pentru activarea fizico-chimică raportul optim a fluxului agentului de activare în raport cu precursorul constituie 1,35–5 g/min pentru vapori de apă și 200–600 cm³/min în cazul activării cu CO₂ [73].

Studiul comparativ a influenței RI utilizând metoda clasică de încălzire și tratarea cu microunde a indicat o sporire a suprafeței specifice a CA de la 993,0 până la 1164 m²/g odată cu mărirea RI de la 1:1 până la 1:1,5 (% de masă) și o diminuare până la 1105 m²/g la un RI = 1:2, rezultate obținute pentru activarea ligninei cu clorură de zinc [38]. CA obținut în condiții optime (RI= 1:1,5) prin metoda clasică de încălzire a indicat parametri inferiori, suprafață specifică fiind de 921,2 m²/g, totodată timpul de impregnare fiind de 4 min pentru metoda de tratare cu microunde și 48 ore în cazul încălzirii clasice.

Reactorul de activare. Deoarece procesul de încălzire prin tratare cu microunde decurge printr-un mecanism total diferit, în raport cu cel tradițional, față de reactoarele de activare se impun cerințe suplimentare. Astfel, pe lângă stabilitatea termică ridicată și pasivitate față de agenții de activare este obligatoriu necesar un material transparent microundelor, cu un coeficient de dilatare termică cât mai mic. Ultimul criteriu se datorează faptului că în cazul încălzirii cu microunde, procesul poate avea loc rapid și/sau într-un domeniu local, creând un gradient mare de temperatură. În calitate de material satisfăcător poate fi utilizat: cuarțul, unele ceramici și sticle, pentru o perioadă scurtă și la temperaturi moderate - polimeri termostabili (de exemplu, polifluorotetraetilenă). Cele mai des utilizate materiale pentru reactoare sunt sticla și cuarțul care pot fi folosite doar în condiții de laborator și sunt inacceptabile în procesele tehnologice de volum mare. Cu toate acestea s-au efectuat încercări de a obține CA în condiții semi-industriale [24, 36], reactorul fiind construit din ceramică transparentă în domeniul microundelor. Forma, volumul, amplasarea reactorului în camera cu microunde de asemenea au un rol important în vederea măririi randamentului de transformare a microundelor în căldură, în același timp descrierea acestor factori, deseori, este ignorată [75].

Sursa de microunde utilizată în marea majoritate a studiilor reprezintă un cuptor cu microunde casnic modificat pentru condițiile experimentului. În calitate de generator de microunde se utilizează un magnetron cu frecvența de lucru de 2450MHz cu puterea până la 1000W. Puterea de ieșire a undelor electromagnetice se ajustează prin variația perioadei de lucru a magnetronului, care, în acest caz, are un regim de lucru ciclic. Parametrii, influența cărora poate fi monitorizată pe parcursul experimentului, sunt: timpul de iradiere și puterea microundelor. Doar în câteva studii au fost folosite generatoare de microunde industriale [22] sau asamblate din mai multe magnetronuri de putere mică: 60 de magnetronuri de 1kW [24] sau 12 magnetronuri de 800W [36],

în toate cazurile frecvența microundelor fiind de 2450MHz. Astfel, se poate constata că în prezent nu există nici un studiu care ar elucida influența frecvenței microundelor asupra procesului de activare sau regenerare a CA.

Monitorizarea temperaturii. Măsurarea corectă a temperaturii constituie una din principalele probleme în procesul de tratare cu microunde. Cele mai răspândite metode utilizate la măsurarea temperaturii: termocuplul, termometrul cu fibră optică și piometrul optic pot fi aplicate și în cazul tratării cu microunde, doar cu unele rezerve. Fiecare din aceste instrumente au neajunsuri care fiind neglijate, pot duce la rezultate eronate. Astfel, utilizarea termocuplului neecranat, poate duce la indicații mult întrecând valorile reale, aceasta datorându-se inducerii unui curent suplimentar în firele metalice, dar și prin autoîncălzire [76]. Piometrele optice sunt lipsite de aceste neajunsuri, însă cu ajutorul lor nu poate fi monitorizată temperatura probei, dar doar a vasului care o conține. Deseori diferența dintre temperatura vasului și a probei poate depăși 100 °C [77], în special, la temperaturi ridicate și în cazul duratei scurte de tratare. Rezultate mai veridice se obțin utilizând termometrul cu fibră optică [75], care nu este susceptibil față de undele electromagnetice și înregistrează temperatura probei, limitările acestor dispozitive se reduc la pragul maxim de aplicabilitate, acesta fiind de 300 °C. O caracteristică importantă a încălzirii cu microunde este supraîncălzirea locală [7] care se datorează proprietăților termice și electromagnetice neliniare a materialului în funcție de temperatură. Încălzirea uniformă poate fi efectuată prin omogenizarea continuă a probei [77], în același timp, monitorizarea temperaturii este necesară de a fi efectuată în mai multe puncte a reactorului [78], utilizând în paralel câteva metode.

Puterea microundelor și timpul de tratare sunt factori importanți în procesul de activare și regenerare a cărbunilor activi. În general, procesul fizico-chimic de activare necesită o putere a microundelor mai mare și un timp de tratare mai îndelungat. Analiza literaturii indică că puterea necesară pentru obținerea CA prin metoda fizico-chimică este cuprinsă în intervalul 750–3000 W, pe când activarea chimică decurge la o putere optimă de 200-900W [38]. Timpul optim de activare constituie 19-210 min pentru metoda fizico-chimică și 30s - 30min pentru metoda chimică de activare.

La puteri mici a microundelor (80, 150 și 300W) nu au fost depistate efecte relevante ale schimbării structurii mangalului, constatându-se lipsa decurgerii reacțiilor chimice dintre agentul de activare și materialul carbonic, chiar și la un timp relativ mare de tratare de 60 minute [14]. Odată cu mărirea puterii microundelor de la 450 până la 750W se observă o creștere continuă a volumului porilor și suprafeței specifice a CA obținut. Influența timpului de tratare la puteri mari (750W) se resimte într-o măsură mai mică, astfel, creșterea timpului de la 5 min până la 60 min a

condus la o sporire a porozității cu 20,9%. Totodată, autorii menționează că la puteri mari, procesul de volatilizare decurge mai repede, micșorând esențial randamentul de obținere a CA.

Rezultate similare au fost obținute de autorii care au studiat procesul de activare a cojilor de nuci de cocos prin activare cu amestec de vapori de apă și CO₂ [22]. Mărirea timpului de activare de la 30 până la 60-75 min a permis obținerea CA cu suprafețe specifice de 1424 și 2020-2194 m²/g, respectiv, iar volumul porilor constituind 0,827 și 1,248, 1,293 cm³/g, respectiv. Creșterea ulterioară a timpului de activare a dus la diminuarea suprafeței specifice și volumului porilor, efect explicat de autori prin atingerea parametrilor optimi de activare.

Randamentul de obținere a cărbunilor activi reprezintă raportul de masă a CA la masa uscată a materiei prime și constituie un parametru cantitativ important care necesită o monitorizare continuă. Cu toate acestea, mulți autori nu indică acest parametru, Tabelul 1.1 sau prezintă randamentul în raport cu mangalul care a fost activat [49, 50] obținându-se valori greu comparabile. În general, procedeul fizico-chimic de activare permite obținerea CA cu un randament mai scăzut, în raport cu procedeul chimic [79, 80]. Aceasta se explică prin temperaturi mai mari, durata procesului mai îndelungată a procedeului fizico-chimic, dar și prin formarea legăturilor chimice noi care previn volatilizarea compușilor carbonici, în cazul procedeului chimic de activare. Comparând valorile randamentului CA obținut prin tratare cu microunde și prin încălzirea clasică se conturează două tendințe opuse: unii cercetători constată creșterea randamentului în cazul aplicării microundelor [37], efect explicat prin timpul îndelungat a procesului de activare utilizând metoda clasică, ca rezultat, are loc volatilizarea compușilor care conțin carbon; alți cercetători, dimpotrivă, remarcă o scădere a randamentului [67], explicând aceasta prin viteza rapidă de încălzire în procesul de tratare cu microunde și volatilizarea rapidă a compușilor carbonici.

Efectul influenței puterii microundelor asupra randamentului CA a fost studiat pe cărbunii activi obținuți din reziduuri de bambus impregnate în raport 1,2 (% de masă) cu acid fosforic [37]. Rezultatele studiului au indicat o descreștere a randamentului de la 61,2 până la 45,5% odată cu creșterea puterii microundelor de la 200 până la 400W. Activarea tulpinilor de bumbac cu clorură de zinc timp de 8 minute [74], a indicat o creștere a randamentului CA de la 27,25 până la 32,37%, odată cu ridicarea puterii microundelor de la 400 până la 560W și o diminuare până la 32,15% la creșterea ulterioară a puterii până la 640W. Autorii au explicat o astfel de comportare prin excesul de energie necesar procesului de activare și oxidarea parțială a carcasei carbonice.

Randamentul CA depinde într-o măsură mare de RI a materiei prime, în special la activare cu acid fosforic [37, 81], aceasta indică că la un raport neoptim, are loc gazificarea materiei prime fără a se produce dezvoltarea rețelei poroase a cărbunelui. Studiul procesului de activare a lemnului

de pin cu clorură de zinc [26] a demonstrat o creștere a randamentului de la 36,2 până la 38,1 %, odată cu mărirea RI de la 0,75 până la 3. Activarea cojilor de portocale impregnate cu K_2CO_3 [54] și a reziduurilor agricole impregnate cu KOH [51] a indicat o creștere continuă a randamentului pentru un RI cuprins în intervalul 0,25-1,25, după care are loc o descreștere liniară a randamentului în funcție de RI. Studiul comparativ a metodei clasice de încălzire și a celei de tratare cu microunde [82] asupra proprietăților de structură a CA obținuți prin metoda fizico-chimică de activare cu vapori de apă și CO_2 a indicat valori diferite a randamentului. Astfel, activarea cu vapori de apă a permis obținerea CA cu randament de 13,32% și 16,56% pentru metoda clasică și cea cu microunde, respectiv. Diferențe mai relevante au fost observate în cazul activării cu CO_2 , randamentul fiind dublu la utilizarea metodei de tratare cu microunde: 18.02% și 36.60%, totodată volumul porilor fiind de 0,86 și 0,87 cm^3/g , iar suprafața specifică având valori de 1207 și 1284 m^2/g , respectiv. Autorii explică o asemenea comportare prin viteza de încălzire rapidă și omogenă a amestecului, totodată, valorile apropiate a volumului și suprafeței specifice pentru ambele metode, indică o similitudine în mecanismul de interacțiune a agentului de activare cu materia primă.

Efectul microundelor asupra proprietăților chimice a suprafeței cărbunilor activi. Factorii principali care influențează chimia suprafeței cărbunilor activi sunt: materia primă, metoda de încălzire, metoda de activare și prelucrare ulterioară (spălare cu acizi sau baze, oxidare, impregnare etc.) [83, 84]. Grupele funcționale de pe suprafața CA determină caracterul acid, bazic sau neutru a adsorbantului și permit lărgirea domeniilor de aplicație a CA în calitate de catalizatori, schimbători de ioni, suporturi pentru materiale biologice. Caracterul bazic se datorează prezenței în structura CA a grupărilor carbonilice, pirenice și benzopirenice [85], pe când grupările carboxilice, lactonice și fenolice conferă proprietăți acide. Suprafețele cu caracter bazic sunt favorabile sorbției din soluție a acizilor, iar din faza gazoasă a oxizilor cu caracter acid: oxizi ai sulfului și azotului, la rândul său, CA cu suprafață acidă sunt de preferat în procesele de adsorbție a bazelor din soluții și a amoniacului în stare gazoasă.

Studiile au arătat că tratarea cu microunde a CA cu caracter acid duce la eliminarea grupărilor care conțin oxigen, schimbând chimia suprafeței de la acidă la bazică [19, 67]. Unii autori indică la diferențe majore în chimia suprafeței CA obținut prin tratare cu microunde și prin metoda clasică de încălzire. Astfel, s-a stabilit că la același raport de impregnare a ligninei cu clorură de zinc (1:1,5), cantitatea grupărilor funcționale care conțin oxigen este cu 18 % în cazul tratării cu microunde [38], mărirea ulterioară a RI duce la o diminuare slabă a conținutului grupărilor funcționale. În aceeași lucrare se constată o varietate mai mare a tipului de grupări funcționale, în raport cu metoda clasică de încălzire.

1.2. Regenerarea cărbunilor activi prin tratare cu microunde

Sporirea eficienței utilizării CA poate fi atinsă și prin folosirea repetată a cărbunilor în ciclul tehnologic. Fiind epuizat în procesele de adsorbție, CA, în cele mai dese cazuri, poate fi regenerat și utilizat în continuare. Sunt cunoscute mai multe procedee de regenerare: termice, chimice, electrochimice și biologice.

O răspândire mai largă o are metoda termică de regenerare, care presupune încălzirea CA până la 800-1000 °C în prezență de vapori de apă sau dioxid de carbon [86]. Pe parcursul încălzirii CA trece prin câteva etape [87] : uscare (evaporarea apei), desorbție termică (desorbția substanțelor volatile 100-260 °C), piroliza și carbonizarea substanțelor greu volatile (200-650 °C), gazificarea reziduurilor pirolitice (650-850 °C). Procesul necesită consum sporit de energie, vapori de apă și timp. În procesul regenerării 5-15% din masa CA se pierde în urma oxidării și măcinării lui [88]. Procedeu chimic de regenerare presupune utilizarea agenților chimici (acizi, baze, solvenți organici) cu care sunt tratați CA. Regenerarea chimică se aplică în dependență de structura CA, capacitatea de eluare și oxidare a adsorbatului.

Regenerarea biologică a CA are loc prin adăugarea culturilor biologice la CA epuizat și poate fi aplicată doar pentru substanțe biodegradabile [89].

În ultimii ani, aplicarea microundelor în procesele de regenerare a CA este pe larg studiată. Astfel, au fost efectuate studii comparative a metodei termice și tratării cu microunde, a CA saturați cu fenol [90] și substanțe farmaceutice [91] în urma cărora s-a stabilit o eficacitate mai pronunțată a tratării cu microunde, care rezultă din micșorarea până la 90% a timpului de regenerare și parametri superiori a CA regenerați. De asemenea s-a demonstrat [92] că utilizarea microundelor în procesul de regenerare, practic nu duce la distrugerea mecanică a CA în același timp sporind suprafața specifică în primele cicluri de regenerare, astfel CA poate fi folosit în mai multe cicluri de adsorbție- regenerare.

Regenerarea cu microunde a CA după adsorbția toluenului și acetonei [93] indică o micșorare de 4-6 ori a timpului și de până la 4,5 ori a energiei necesare pentru regenerare, suprafața specifică rămânând neschimbată după cinci cicluri de regenerare.

Regenerarea substanțelor organice ușor volatile a fost pe larg studiată [94–98], în toate cazurile rezultatele au fost în favoarea procedeuului prin tratare cu microunde - micșorarea energiei și timpului de regenerare, păstrarea parametrilor și masei CA. Regenerarea cu microunde a CA saturat cu fenol s-a efectuat pe parcursul a 10 cicluri de adsorbție-regenerare, condițiile optime fiind: puterea microundelor 700 W și timpul regenerării 3 minute [99]. Autorii studiului indică că creșterea timpului de regenerare până la 20 minute nu sporește esențial gradul de regenerare a CA, totodată eficiența de regenerare constituie 98 % chiar și după 10 cicluri de adsorbție-regenerare.

Regenerarea CA pe care au fost adsorbite preparate farmaceutice (cloramfenicol) este descrisă în studiul [100]. Tratarea cu microunde timp de 10 minute permite regenerarea a 93,9 % din capacitatea de adsorbție inițială, pierderea de masă a CA fiind de 4,3 %. Regenerarea CA utilizat în industria producerii siliconului a demonstrat fezabilitatea metodei de tratare cu microunde [101]. Cărbunele activ impurificat cu acid clorhidric și oxid de siliciu a fost supus regenerării în cuptor cu microunde timp de 8-10 min, ca rezultat, suprafața specifică și volumul porilor au crescut de la 838 și 0,53 până la 1302 m² și 0,86 ml/g, respectiv. Metoda clasică de regenerare a aceluiași CA presupunea încălzirea timp de 120-150 minute; totodată s-a diminuat și cantitatea de gaz necesară pentru a menține atmosfera inertă. Regenerarea CA saturat cu pentaclorofenol a fost efectuată timp de 10 minute la puterea 850W, rezultând o pierdere de masă de 5,5%, în raport cu masa inițială a cărbunelui activ [102]. După șapte cicluri de adsorbție regenerare, suprafața specifică a CA a constituit 983,7 m²/g, pe când suprafața CA inițial a fost 896,5 m²/g. Autorii studiului afirmă că metoda de regenerare cu microunde este econoamă, rapidă, mai eficientă comparativ cu metoda clasică de încălzire și poate fi recomandată pentru regenerarea CA saturați cu substanțe volatile sau termic degradabile. Regenerarea CA obținut din coji de nuci și saturat cu H₂S a indicat performanțe relevante a metodei de tratare cu microunde [103]. În urma regenerării, care a decurs timp de 10 minute la P= 1150W, suprafața specifică a CA a crescut de la 762 până la 3121 m²/g, sporind capacitatea de adsorbție a sulfurii de hidrogen cu 400%.

Unele studii au pus accentul pe eficiența economică a utilizării microundelor în procesele de regenerare [16, 98]. După cum indică autorii studiului [16], metoda de regenerare cu microunde are avantaje evidente: reducerea timpului și energiei, perioada de utilizare a CA crește, micșorarea spațiului ocupat de utilaj. În același timp, sunt indicate și unele dezavantaje: utilaj costisitor, repararea, întreținerea, dar și timpul redus de funcționare a utilajului. Luând în vedere toate acestea, se constată că ambele metode sunt competitive, însă tratarea cu microunde, fiind puțin studiată, poate fi optimizată, ce ar duce la sporirea eficienței procedurii.

Rezultatele foarte promițătoare ale utilizării microundelor în procesul de regenerare a CA, nu întotdeauna presupun superioritatea lor asupra metodelor clasice, astfel, s-a demonstrat [104] că în anumite condiții regenerarea cu microunde dă rezultate inferioare în raport cu metodele de regenerare clasice. Aceasta a fost explicat prin desorbția/ destructura incompletă a adsorbatului și reacții secundare cu matricea CA, ceea ce duce la parametri scăzuți a CA regenerat.

Analiza literaturii în care se discută problematica regenerării cărbunilor activi prin tratare cu microunde a permis elucidarea următoarelor particularități: marea majoritate a autorilor plasează metoda de încălzire cu microunde pe o treaptă mai superioară, în raport cu metoda clasică de

încălzire, din punct de vedere a consumului de energie, reactivi și timp, totodată nu se atestă studii care ar analiza implementarea rezultatelor la scară industrială. Masa cărbunilor activi cu care operează unii cercetători este prea mică (1-30g) pentru a generaliza rezultatele obținute; timpul și puterea microundelor se aleg în mod arbitrar - cel mai des, condițiile optime sunt stabilite dintr-o serie de 2-5 experimente; monitorizarea temperaturii deseori este ignorată; fiecare grup de cercetare folosește un reactor diferit din punct de vedere a caracteristicilor (materialul din care este confecționat, volumul, omogenizarea, admiterea gazului inert etc.). Aspectele menționate îngreuiază compararea datelor obținute, luând în considerare și faptul că nu sunt prezentați parametri dielectricsi a materiei prime.

1.3. Interacțiunea microundelor cu materiale carbonice

Microundele sunt o parte a spectrului electromagnetic plasate între undele radio și radiația infraroșu și corespund diapazonului lungimilor de undă cuprinse între 1cm și 1m, ceea ce corespunde frecvențelor 30GHz și 300MHz, respectiv, Figura 1.2. Lungimile de undă cuprinse între 1 cm și 25 cm sunt utilizate în sistemele aviatice, domeniul 25cm-1m este distribuit sistemelor de telecomunicație. Pentru a nu crea interferențe acestor domenii, încălzitoarele cu microunde, atât casnice cât și cele industriale sunt impuse să opereze doar cu lungimile de undă: 1,24 cm (24,124GHz), 5,17 cm (5,8GHz), 12,2 cm (2,45GHz) și 33,3 cm (915MHz).

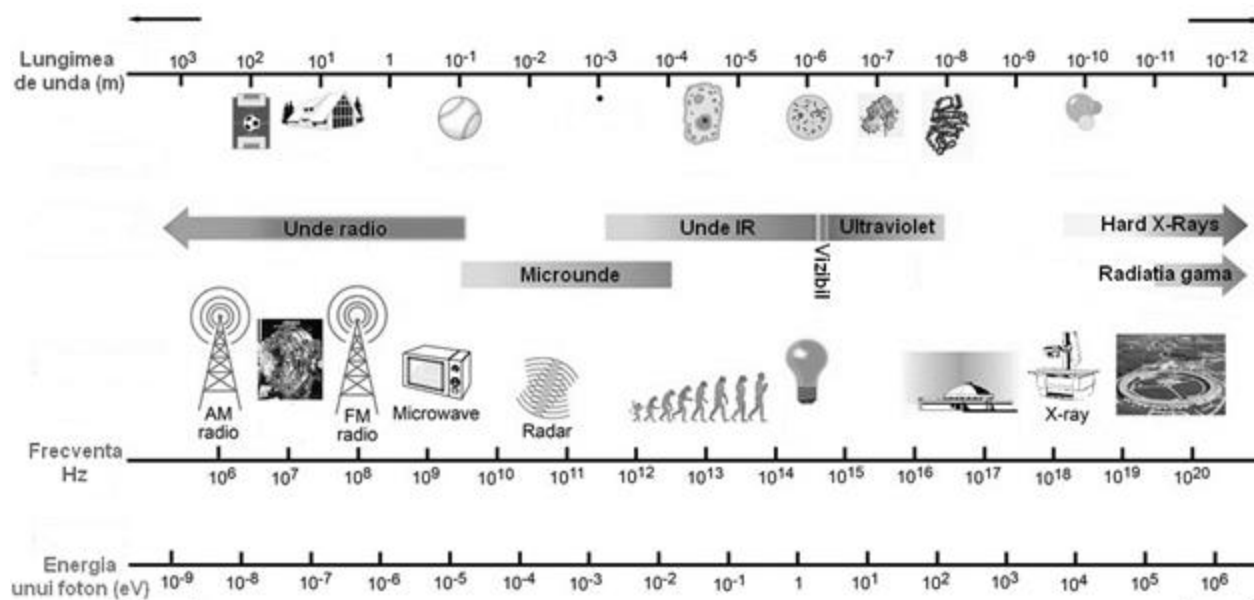


Fig. 1.2. Spectrul undelor electromagnetice.

Proprietățile dielectrice ale materialelor

Tratarea materialelor dielectrice în câmpuri electrice de înaltă frecvență, se fundamentează pe conversia unei părți din energia câmpului electric în căldură, fenomen care are loc datorită pierderilor dielectrice ce se produc în material:

- pierderi dielectrice prin conducție electrică (se produc în câmpuri electrice variabile și invariabile în timp);
- pierderi dielectrice prin polarizare (histerezis dielectric) – se produc doar în câmpuri electrice variabile în timp.

Dielectricii sunt substanțele, mediile, materialele care nu conduc curentul electric. Caracteristica de bază a dielectricilor este capacitatea lor de a se polariza în câmp electric extern. Mărimea cantitativă a polarizării dielectricilor la expunerea în câmp electric este descrisă de constanta dielectrică sau permitivitatea (ϵ). Permitivitatea absolută (ϵ') este determinată de relația:

$$\epsilon' = \epsilon_0 \cdot \epsilon'_r \quad (1.1)$$

unde, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m și ϵ'_r este permitivitatea relativă.

Interacțiunile macroscopice ale dielectricului și câmpului electromagnetic sunt exprimate printr-o mărime complexă adimensională - permitivitatea complexă ϵ^* , definită de relația:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \cdot \epsilon'' \quad (1.2)$$

ϵ'' – pierderea în dielectric sau factorul de pierdere dielectric, j – coeficientul părții imaginare a unui număr complex.

Partea reală a constantei dielectrice ϵ' , exprimă capacitatea de a stoca energie în material. Partea imaginară reprezintă pierderile de energie și se numește factorul dielectric de pierdere (ϵ''). Se folosește adesea $\tan \delta$, care se exprimă prin tangenta la pierdere, definită ca raportul dintre factorul de pierdere și constanta dielectrică:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (1.3)$$

Această mărime este legată de capacitatea materialului de a fi penetrat de un câmp electric și de a disipa energia electrică sub formă de căldură. Unghiul δ determină diferența de fază între câmpul electric variabil și polarizarea materialului.

Proprietățile dielectrice ale materialelor variază în funcție de frecvență și temperatură.

Adâncimea de penetrare (d) se definește ca distanța de la suprafața materialului la care amplitudinea câmpului electric se reduce de $1/e$ (0,368) ori și se exprimă prin relația:

$$d=1/\alpha \quad (1.4)$$

unde, α - factorul de atenuare:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left[\frac{1}{2} \varepsilon' \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (1.5)$$

unde, λ_0 - lungimea de undă a radiației electromagnetice.

Adâncimea de penetrare a microundelor variază în funcție de morfologia materialului, frecvența undelor electromagnetice și temperatura la care are loc interacțiunea. Astfel, apa poate absorbi microundele până la grosimea de 1,4 cm la 25 °C și frecvența 2,45GHz, această valoare ridicându-se până la 5,7 cm la 90 °C. Pentru sticla de cuarț adâncimea de penetrare ajunge până la 160 m, iar pentru lemn este cuprinsă în intervalul 8-350 cm, în funcție de conținutul de apă și substanțe minerale, densitatea lemnului și proveniența biologică [105]. Mangalul de asemenea este un material care interacționează slab cu microundele, permițând penetrarea până la 55 cm (la 915MHz) și 8,5 cm (la 5,8 GHz), ceea ce constituie o valoare mult prea mare pentru a fi încălzit eficient, chiar și în condiții industriale, unde se operează cu volume mari.

Încălzirea prin tratare cu microunde presupune transformarea energiei undelor electromagnetice în căldură. Puterea disipată (P) în material prin conversia câmpului electromagnetic în căldură, poate fi exprimată prin relația:

$$P = \sigma \cdot E^2 = 2\pi f \varepsilon' \tan \delta E^2 \quad (1.6)$$

unde, σ - conductivitatea dielectrică, E - tensiunea câmpului electric, f - frecvența undelor electromagnetice.

Puterea necesară pentru a încălzi o substanță cu masa m de la temperatura T_0 până la temperatura T în timpul t se exprimă prin relația:

$$Puterea absorbită = m \cdot c_p (T - T_0) / t \quad (1.7)$$

unde, c_p - căldura specifică a corpului

Combinând expresiile (1.6) și (1.7) se obține relația vitezei de încălzire în câmp cu microunde:

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{Puterea absorbită}{mc_p} = \frac{2\pi f \varepsilon' \tan \delta E^2}{mc_p} \quad (1.8)$$

Componenta electrică a unei electromagnetice poate fi absorbită, reflectată, transmisă sau disipată precum este arătat în Figura 1.3. De asemenea, materialele magnetice pot interacționa și cu componenta magnetică a unei electromagnetice. La tratarea în câmp cu microunde, materialele

pot interacționa cu componentele electrice și/sau magnetice, aceasta ducând la pierderi dielectrice sau magnetice și ca rezultat, încălzirea corpului.

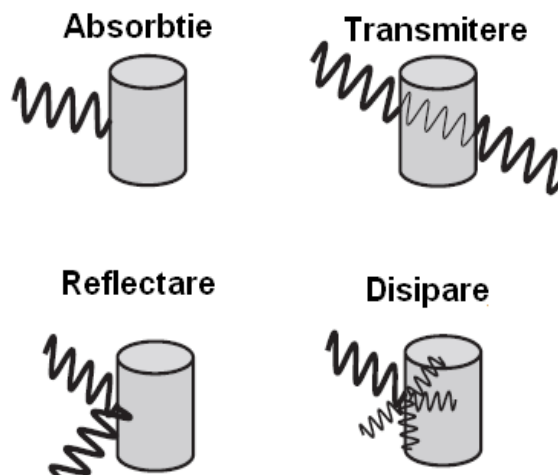


Fig. 1.3. Tipuri de interacțiune a câmpului electromagnetic cu materia [106]

Pierderile dielectrice pot fi explicate prin redistribuirea sarcinilor și polarizarea sub influența câmpului electric exterior, astfel, componenta sumară se exprimă prin relația:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{\text{conducție}} + \varepsilon''_{\text{polarizare}} \quad (1.9)$$

Pierdere dielectrică legată de polarizare, la rândul său, include: polarizarea electronică, polarizarea de orientare (dipolară), polarizarea de deformare ionică (atomică) și polarizarea de neomogenitate (interfacială).

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{\text{conducție}} + \varepsilon''_{\text{polarizare}} = \sigma / \omega \varepsilon_0 + (\varepsilon''_{\text{orientare}} + \varepsilon''_{\text{electronica}} + \varepsilon''_{\text{ionica}} + \varepsilon''_{\text{neomogenitate}}) \quad (1.10)$$

Clase de polarizație

Polarizația (P) reprezintă suma momentelor electrice elementare din unitatea de volum a unui corp:

$$\vec{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum_i (\vec{p}_i) \Delta V}{\Delta V} \quad (1.11)$$

Polarizația poate fi temporară și permanentă. Polarizația temporară se anulează odată cu încetarea acțiunii câmpului electric, în timp ce polarizația permanentă este independentă de câmp.

a) *Polarizarea de deformare electronică*: Acest mecanism de polarizare este prezent în toate sistemele dielectrice și constă în inducerea unor momente electrice atomice ca urmare a deformării orbitalilor electronici ai atomilor corpurilor, sub acțiunea câmpului electric. Corpurile care

prezintă numai polarizație electronică sunt cele constituite dintr-un singur tip de atomi, cum sunt cristalele atomice, gazele și lichidele monoatomice. Momentele atomice induse de câmpul electric în aceste corpuri se pot defini prin expresia:

$$P_e = \alpha_e \cdot \vec{E}_0 \quad (1.12)$$

unde, $\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 R^3$ - polarizabilitatea electronică.

Polarizația electronică (polarizabilitatea α_e) nu este influențată de temperatură pentru valori uzuale ale acesteia (polarizarea electronică se referă la deformarea învelișurilor electronice ale atomilor, adică la deplasarea electronilor legați, care sunt stabili și a căror stare este puțin influențată de temperatură). Prin urmare și $\epsilon''_{\text{electronica}}$ este practic independentă de temperatură.

b) Polarizarea de deformare ionică. Polarizarea ionică se produce în corpurile care au o structură ionică și constă în deplasarea relativă a ionilor pozitivi și negativi sub acțiunea câmpului electric. În dielectricii în care se produce o polarizare ionică este de asemenea prezentă și polarizarea de deformare electronică datorită deformării învelișurilor electronice ale ionilor.

Polarizabilitatea ionică α_i este exprimată prin relația matematică:

$$\alpha_i = 8\pi\epsilon_0 a^3 \quad (1.13)$$

Polarizația ionică nu variază semnificativ cu temperatura. Polarizabilitatea ionică α_i poate prezenta creșteri nesemnificative cu temperatura ca urmare a faptului că mișcarea de agitație termică intensă favorizează deplasările ionilor sub acțiunea câmpului electric.

c) Polarizarea de orientare are loc numai în cazul corpurilor care conțin molecule polare (molecule asimetrice care posedă moment electric spontan) și constă în rotirea acestora sub acțiunea forțelor electrice exercitate de câmp. În cazul anumitor corpuri, câmpul electric determină numai o orientare a radicalilor polari ai moleculelor; se spune că are loc o polarizare structurală a corpului respectiv. Polarizabilitatea de orientare are următoarele expresii:

$$\text{- lichide polare: } \alpha_o = \frac{p_p^2}{3kT} \quad (1.14)$$

$$\text{- solide polare: } \alpha_o = \frac{p_p^2}{3kT} \cos\beta \quad (1.15)$$

în care p este momentul electric, β reprezintă unghiul dintre direcția câmpului electric activ și direcția preferențială de orientare a momentelor electrice elementare, în absența câmpului electric.

Polarizația de orientare crește odată cu intensificarea câmpului electric și tinde asimptotic către o valoare maximă, care se obține atunci, când toate momentele electrice elementare sunt orientate

în sensul câmpului electric aplicat. Atât în cazul lichidelor cât și al corpurilor solide polare, polarizarea de orientare este puternic influențată de temperatură.

În cazul solidelor polare se constată că la temperaturi joase, moleculele polare sunt practic imobile, ele nefiind capabile de a fi orientate de câmpul electric. Creșterea temperaturii determină (ca și în cazul gazelor și lichidelor polare), o slăbire a legăturilor dintre molecule.

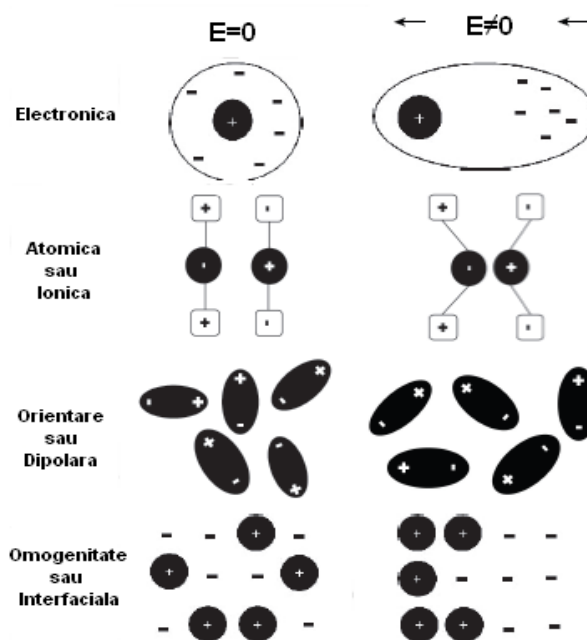


Fig. 1.4. Tipuri de polarizație [106].

d) *Polarizarea de neomogenitate (Maxwell–Wagner sau interfacială)* este prezentă în corpurile neomogene ale căror suprafețe de trecere de la o regiune la alta sau de la un material la altul se încarcă cu sarcină electrică atunci când corpul respectiv este supus acțiunii unui câmp electric. Datorită sarcinii electrice separate pe aceste suprafețe, câmpul electric în interiorul corpului se intensifică și mecanismele de polarizare prezentate mai sus sunt favorizate. Prin urmare, polarizația de neomogenitate este o polarizație suplimentară, care se manifestă în corpurile neomogene prin creșterea, după caz, a polarizației de deformare electronică și ionică sau a polarizației de orientare.

Polarizarea de neomogenitate are loc din cauza diferenței între constantele dielectrice și conductivitățile electrice a zonelor dielectricilor, acest tip de polarizare este caracteristic sistemelor eterogene, în special pentru solide.

Atunci când frecvența câmpului electric crește dincolo de o anumită valoare, numită frecvență proprie, dipolii caracteristici unei anumite clase de polarizație nu pot să mai urmărească variația rapidă a câmpului electric, orientarea lor devenind aliatoare, iar polarizația corespunzătoare nulă și pierderile prin polarizare sunt nule (în corp nu se generează căldura).

Contribuția fiecărui tip de polarizație la pierderile dielectrice, depinde de frecvența la care este procesat materialul, Figura 1.5.

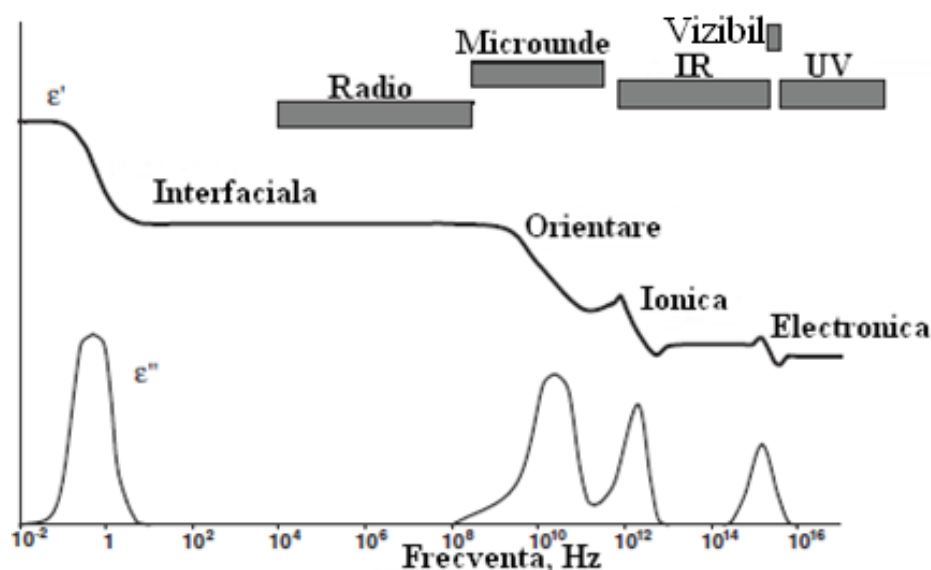


Fig. 1.5. Tipul polarizației în funcție de frecvență [106].

În general, substanțele carbonice absorb eficient microundele, având o capacitate sporită de conversie a energiei electromagnetice în căldură [107]: tg δ pentru mangal, cărbunele activat și cel de pământ variază în intervalul 0,1-0,8, fiind mai mare comparativ cu tangenta la pierdere pentru apa distilată (0,1), substanță care absoarbe eficient microundele. Astfel, substanțele carbonice pot fi folosite ca absorbanți ale microundelor sau ca centre de generare a căldurii pentru substanțele care absorb slab microundele. Utilizarea capacității cărbunilor activi de a se încălzi rapid la expunere în câmp cu microunde poate fi aplicată la remedierea solului sau reacții catalitice eterogene [21]. Același principiu a fost utilizat pentru piroliza prin tratare cu microunde a materialelor care interacționează slab cu microundele: biomasa, glicerol, și deșeuri organice [21].

Mecanismul de absorbție a microundelor de către materialele carbonice a fost descris în diverse publicații, indicându-se mulți factori care duc la încălzire. Cu toate că marea majoritatea

autorilor din domeniu încercă să explice procesul de încălzire a materialelor carbonice în câmp cu microunde, cel mai des, aceasta se face superficial și contradictoriu. Astfel, unii autori [108] explică acțiunea microundelor prin efectul polarizării de neomogenitate: regiunile macroscopice a substanței se încarcă cu sarcini opuse, sincronizându-se cu câmpul electromagnetic, în același timp, vibrarea și agitarea moleculelor producând căldură. În alt studiu [109], aceeași autori indică că în câmpul electromagnetic oscilatoriu, are loc reorientarea moleculelor cu moment de dipol permanent și conductibilitate ionică proprie, aceasta ducând la încălzirea ohmică.

La etapa inițială a studiului proceselor de interacțiune a microundelor cu materialele carbonice și generarea căldurii, polarizația de orientare și ionică erau privite ca factorii de bază care duc la încălzirea materialelor carbonice [18], de asemenea mecanismul conductivității ionice era înaintat ca un efect primar [110]. Însă, în ultima perioadă, tot mai mulți autori încearcă să explice acțiunea microundelor asupra cărbunilor prin efectul de polarizare Maxwell–Wagner și conductivității electrice [21, 111]. Autorii susțin că la tratarea substanței în câmp electromagnetic, în particulele de cărbune apare curent electric alternativ care se află în aceeași fază cu undele electromagnetice, Figura 1.6. Ca rezultat, electronii π din inelele benzenice a cărbunelui sunt deplasați față de pozițiile lor, ceea ce duce la polarizarea dielectrică și ca urmare, sarcinile pozitive sunt deplasate spre câmpul electromagnetic, iar cele negative în direcția opusă. Puterea generată de deplasarea forțată a electronilor și acumularea sarcinilor electrice ca rezultat al polarizării de neomogenitate, generează energie, care este disipată sub formă de căldură. În același studiu se indică că unii electroni π pot acumula energie suficientă pentru a se rupe de pe suprafața cărbunelui și a ioniza spațiul în jurul particulelor. La nivel macroscopic aceasta se manifestă prin scânteiere și arc electric, dar la nivel microscopic, prezentând plasmă. Influența grupelor funcționale este studiată de același grup de autori [112] care constată că cărbunii activi oxidați devin mai puțin susceptibili față de microunde; explicația fiind în micșorarea mobilității electronilor ca rezultat al efectului inductiv al atomilor de oxigen.

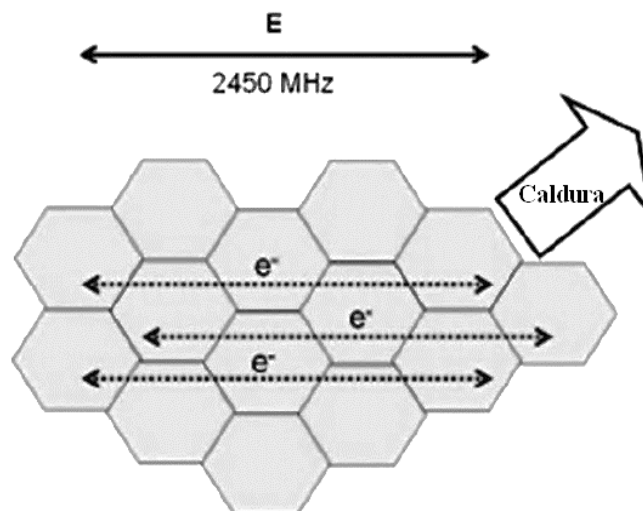


Fig. 1.6. Reprezentarea schematică a încălzirii cărbunelui prin tratare cu microunde [21].

Analiza detaliată a factorilor care duc la încălzirea corpurilor în câmpuri electromagnetice [12], indică un rol important a conductivității electrice și autorii constată empiric că cel mai bine absorb microundele corpurile cu rezistența electrică cuprinsă în intervalul 10^{-5} - $10 \Omega \cdot m$. Totodată se indică că la frecvența microundelor, polarizația electronică nu are un rol semnificativ, datorită timpului mic de relaxare a electronilor.

Oscilarea dipolilor [87], ciocnirea moleculelor în matricea cărbunelui [38], întârzierea orientării moleculelor [113] sunt mecanisme succint discutate și argumentate, ele fiind preluate mecanic din teoriile care descriu încălzirea lichidelor. Promovarea acestor mecanisme nu explică nici într-un mod încălzirea rapidă și până la temperaturi de peste $1000^{\circ}C$ a astfel de substanțe carbonice precum grafitul, nanotuburile și cărbunele activ, aflându-se în contradicție cu structura substanțelor enumerate.

Accentuarea efectului încălzirii volumetrice se întâlnește în fiecare studiu legat de tratarea substanțelor cu microunde. Reprezentarea schematică, precum în Figura 1.7, are ca scop evidențierea diferențelor dintre mecanismul încălzirii tradiționale și a celui cu microunde. La fel de răspândită este argumentarea unui astfel de efect prin citarea cercetărilor care au ca obiecte de studiu materiale de altă natură [114].

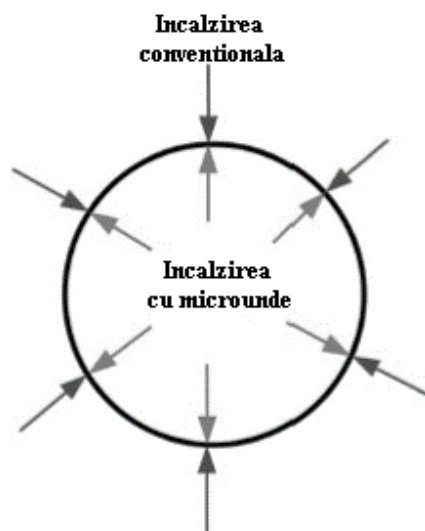


Fig. 1.7. Efectul volumetric al încălzirii cu microunde [115].

1.4. Concluzii la capitolul 1

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 legăturile 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.

În acest capitol au fost prezentate mecanismele acțiunii microundelor asupra substanțelor carbonice, descrise în literatura de specialitate, care au indicat existența contradicțiilor și caracterului superficial al cunoștințelor actuale.

Reieșind din obiectivele propuse spre realizare în acest studiu și anume - elucidarea mecanismului de acțiune a microundelor asupra substanțelor carbonice, în acest capitol au fost expuse noțiunile de bază a dielectricilor, tipurile de polarizări și comportarea dielectricilor în câmpuri electromagnetice de frecvență înaltă.

Studiul dat are ca obiectiv soluționarea unor probleme științifice descrise, **scopul de bază** fiind studiul și optimizarea proceselor de sinteză și regenerare a cărbunilor activi prin tratare cu microunde și evidențierea factorilor care determină parametrii cărbunilor activi. Realizarea scopului propus a fost atins prin realizarea următoarelor **obiective**: elucidarea mecanismului acțiunii agentului de activare asupra biomasei; stabilirea condițiilor optime de sinteză a cărbunilor activi prin tartare cu microunde; elaborarea și construirea reactorului de activare conform rigurozităților impuse de metoda de activare prin tratare cu microunde; elaborarea și construirea instalației de măsurare a temperaturii în cuptorul cu microunde.

2. MATERIALE ȘI METODE

2.1 Materiale. Cărbunii activi au fost obținuți din diverse subproduse vegetale de origine autohtonă precum: coji de nuci, sâmburi de caise, prune, piersici și vișine. Materia primă utilizată este constituită din trei macro-componente: celuloza, hemiceluloza și lignina. Analiza literaturii (Tabelul 2.1) indică că partea de masă a fiecărui component variază, în același timp toate materialele au un conținut ridicat de lignină (în raport cu lemnul, care cel mai des este utilizat în calitate de materie primă la obținerea cărbunilor activați) și o parte de masă a cenușii sub 1%.

Tabelul 2.1. Compoziția chimică a materiilor prime utilizate

Materia primă	Hemiceluloza	Celuloza %	Lignina	Cenușa	Referința
coji de nuci	22,1	25,6	52,3	2,8	[116]
	22,45	26,87	47,68	0,94	[117]
sâmburi de	22,0	25,0	53,0	0,9	[118]
prune	20,0	23,0	49,0	0,9	[119]
sâmburi piersici	-	22,6	37,2	0,4	[120]
sâmburi de	27	28	40	0,9	[121]
vișini	-	22,8	34,8	0,8	[120]
sâmburi de caise	28	30	37	0,2	[121]

Celuloza este alcătuită din unități monomerice de β -D-glucopiranoză care se leagă între ele formând celobioza - unitate constituentă care stă la baza structurii macromoleculare. Gradul de polimerizare a celulozei în lemn este de ordinul 10^4 , ce duce la formarea lanțurilor liniare cu lungimea în jur de un micrometru [122].

Hemiceluloza reprezintă un polimer amorf alcătuit din monomeri de pentoze (arabinoza, xiloza) și hexoze (manoză, galactoză, glucoză) cu gradul de polimerizare 200-300. Datorită structurii slab ramificate și conținutul mare de grupări hidroxilice, hemiceluloza este cel mai reactiv component al lemnului, fiind și cel mai puțin stabil termic.

Lignina nu are o structură chimică bine stabilită, datorită legăturilor chimice variate dintre unitățile sale structurale: acidul p-cumarilic, coniferilic și sinapic. Lignina este unicul component al lemnului cu o structură polimerică tridimensională, aceasta conferindu-i o reactivitate joasă și o stabilitate termică ridicată.

Structurile chimice ale componentelor de bază a materiilor prime sunt prezentate în Figura 2.1.

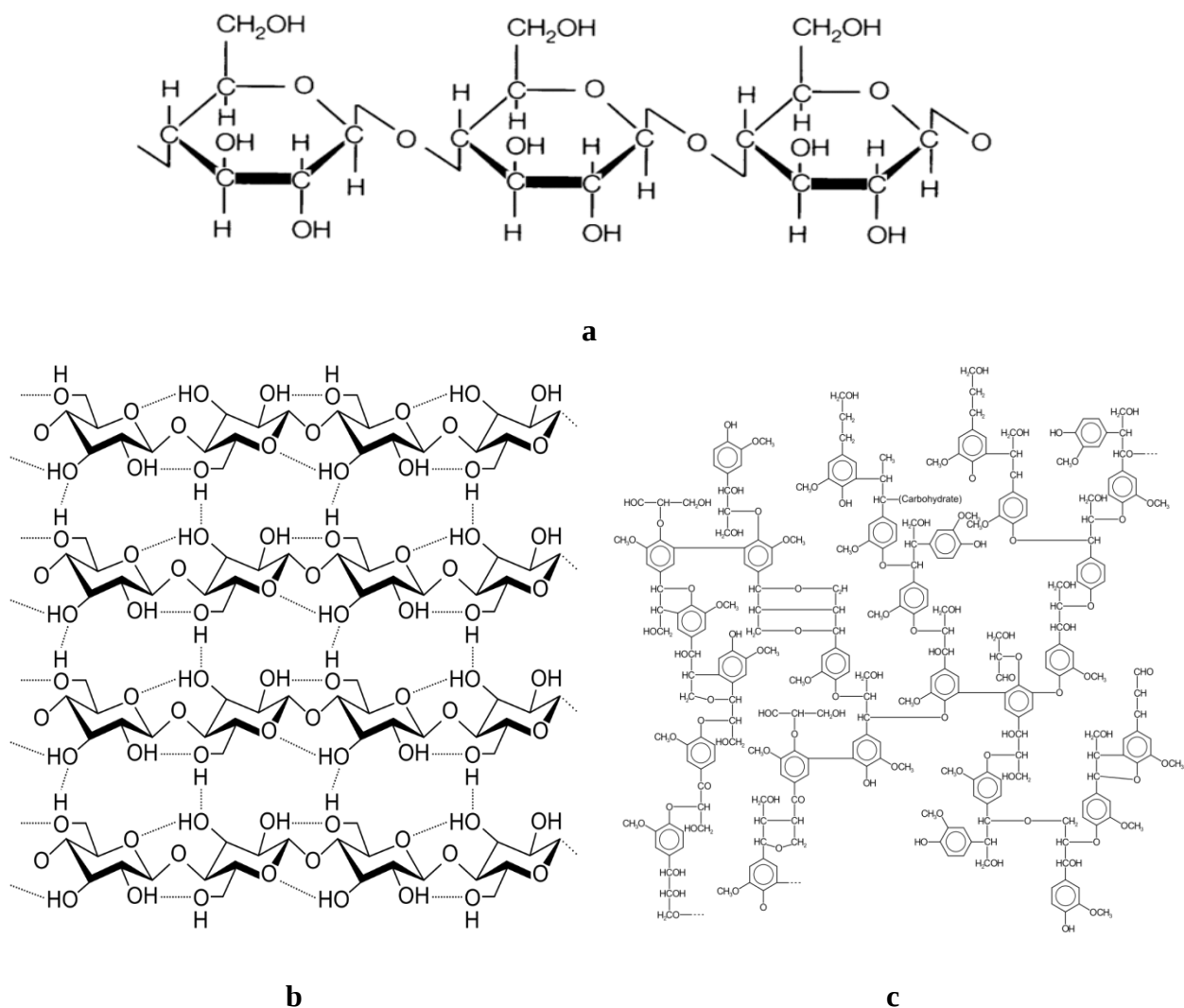


Fig. 2.1. Structura chimică a celulozei (a), hemicelulozei (b) și ligninei (c).

2.2 Metode și procedee de analiză

Măsurarea temperaturii probelor s-a efectuat prin intermediul termometrului infraroșu model AR872A (Smartsensor), care permite măsurarea temperaturii în diapazonul -18 – $+1450$ °C cu o exactitate de $\pm 1\%$ și transferarea datelor în calculator.

Ca sursă de microunde a fost folosit un cuptor cu microunde casnic cu frecvența de lucru 2450MHz și puterea maximă 1000W. Spre deosebire de cuptoarele cu încălzire tradiționale, cuptorul cu microunde are un regim de lucru ciclic; în Figura 2.2 este prezentat regimul de lucru al magnetronului la diferite puteri. Pentru cuptorul cu microunde utilizat în acest studiu, perioada de lucru a magnetronului constituie 30 s, astfel, pentru $P=100\text{W}$ timpul de lucru va fi 4 s, și timpul de repaus 26 s; la puterea de 1000 W magnetronul lucrează continuu.

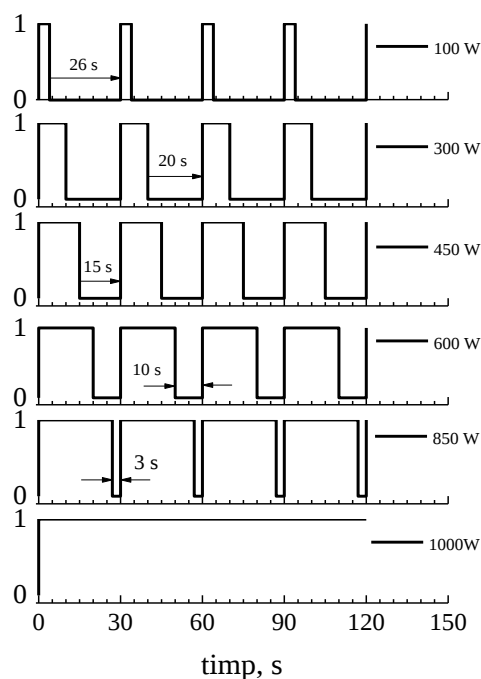


Fig. 2.2. Regimul de lucru al magnetronului la diferite puteri (0-oprit, 1-pornit).

Luând în considerare această particularitate, a fost realizat un sistem de măsurare a temperaturii probei, care micșorează influența factorilor externi asupra rezultatelor obținute [123]. Schema de măsurare a temperaturii este prezentat în Figura 2.3. Principiul de lucru a instalației este următorul: atât timp cât magnetronul este pornit, termometrul (4) este deconectat, odată cu oprirea magnetronului, la electromagnetul (3) vine semnal de la programatorul de timp al cuptorului cu microunde și se deschide ușa (5), concomitent termometrul fixează temperatura și o transmite la calculator (6), la pornirea magnetronului, ușa se coboară. Tratarea cu microunde a probelor de cărbune a avut loc la 850 W, ce corespunde timpului de lucru a magnetronului 27s și timpul de repaus 3s.

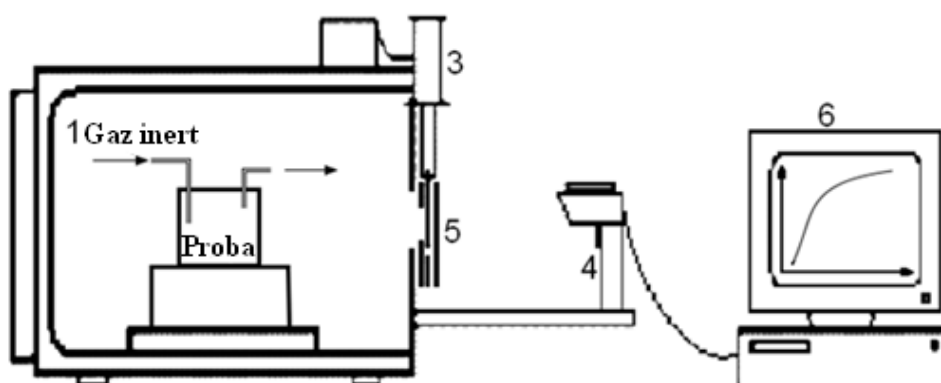


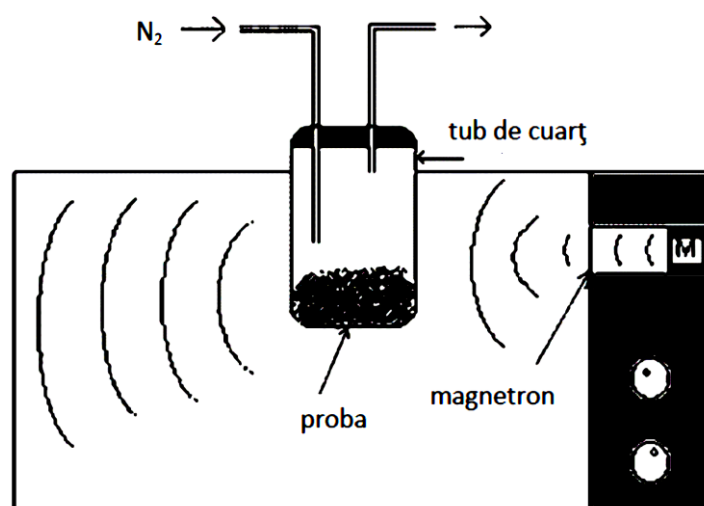
Fig. 2.3. Schema de măsurare a temperaturii în cuptorul cu microunde.

Utilizarea unui astfel de procedeu de măsurare a temperaturii are un șir de avantaje: termometrul poate fi amplasat astfel, ca să poată fi focusat pe suprafețe de diferite dimensiuni; prezența ușiței de protecție permite eliminarea oricăror interferențe a câmpului electromagnetic asupra termometrului; ușița și termometrul sunt controlate de temporizatorul cuptorului cu microunde; la deconectarea magnetronului, concomitent are loc deschiderea ușiței și fixarea temperaturii; măsurarea are loc continuu și nu dereglează regimul de lucru al cuptorului prin deschiderea ușii din față; întotdeauna se fixează temperatura în același punct. Dezavantajul principal al acestui procedeu constă în măsurarea temperaturii vasului în care este amplasată proba, dar nu temperatura probei, acest dezavantaj parțial se elimină prin utilizare vasului cu grosimea pereților cât mai mică.

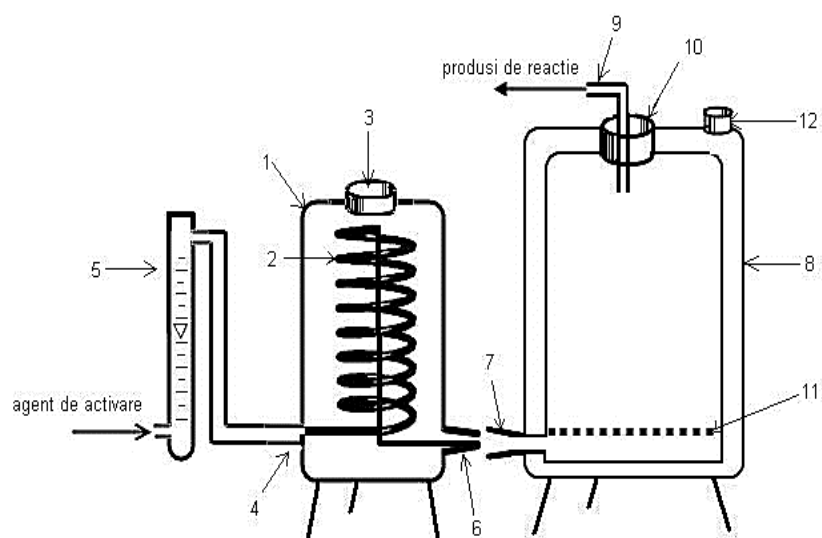
Reactoare de activare. Reieșind din schema de activare propusă, cărbunii activi au fost sintetizați în unul din cele două reactoare prezentate în Figura 2.4. În Figura 2.4 (a) este prezentat reactorul care permite obținerea cărbunilor activi la tratarea directă cu microunde; acest tip de reactor poate fi utilizat în cazul când substanța tratată absoarbe eficient microundele și ca urmare se încălzește. Reactorul reprezintă un vas confecționat din cuarț, care permite accesul gazului de activare sau de menținere a atmosferei inerte și eliminarea produșilor de reacție.

Nu toate materialele utilizate în acest studiu sunt capabile să absoarbă direct microundele, astfel, cojile și sâmburii de fructe nu pot fi încălzite direct până la temperatura la care are loc activarea, de asemenea și cărbunii activi obținuți la temperaturi joase nu pot fi regenerați prin tratare directă cu microunde. Pentru a soluționa această problemă a fost proiectat și construit un reactor care permite încălzirea substanțelor inactive la microunde și totodată alegerea vitezei și domeniului de încălzire, Figura 2.5 (b). Reactorul este alcătuit din două părți independente una de alta: generatorul de vaporii (1) care are rolul și de a încălzi gazele admise și reactorul propriu-zis (8).

Principiul de lucru: prin rotametrul (5) se admite apă care, trecând prin schimbătorul de căldură (2) se transformă în vaporii și prin trecerile (6,7) se admit în partea de jos a reactorului (8) care trec prin fundul perforat (11) și reacționează cu materia primă. Prin tubul (9) are loc eliminarea produșilor de reacție. Generarea de căldură în reactor și în generatorul de vaporii are la bază interacțiunea microundelor cu substanțele care le absorb și sunt amplasate între pereții dubli ai reactorului. În calitate de substanțe care eficient absorb microundele și nu suferă transformări la temperaturi ridicate pot fi folosiți diverși oxizi sau carburi, dar și substanțe carbonice precum grafitul și cărbunele. Utilizând în calitate de susceptori diferite materiale se poate modifica viteza de încălzire, dar și temperatura maximă.



a



b

Fig. 2.4. Reactoare utilizate la activare și regenerare:

a- pentru substanțele care absorb microundele, **b-** pentru substanțele inactive la acțiunea microundelor. (1)-generator de vapori, (2)-schimbător de căldură, (3), (10), (12) dopuri de cuarț, (4)-tub de admitere, (5)- rotametr, (6), (7) –conectări, (8)- reactor, (9)- tub de evacuare, (11)- fund perforat

Adsorbția gazelor: principiul volumetric de adsorbție a gazelor

Izoterma de adsorbție tipică, reprezintă volumul de gaz adsorbit (V) pe o unitate de masă a adsorbantului, în raport cu presiunea de adsorbție (P). De obicei, presiunea se exprimă ca raportul presiunii de adsorbție la presiunea de saturație a vaporilor adsorbatului (P_0).

Parametrii de structură a cărbunilor activi au fost determinați din izotermele de adsorbție a azotului măsurate la instalația Autosorb-1MP (Quantachrome). Procesul de adsorbție a gazelor prin metoda volumetrică va fi descrisă în baza Figurii 2.5.

Pentru măsurarea izotermei de adsorbție o cantitate cunoscută de gaz este treptat admisă în colector și apoi în celula de măsurare. Colectorul reprezintă un tub cu volumul cunoscut care servește ca volum de reper în calcule și măsurători. După fiecare doză de gaz admisă are loc adsorbția pe suprafața adsorbantului și, ca urmare, micșorarea presiunii, aceasta fixându-se de sistemul de manometre existent în instalație. Procedura de dozare se repetă până la stabilirea echilibrului între presiunea fazei gazoase deasupra adsorbantului și cea adsorbită. Cantitatea de gaz adsorbită va fi diferența dintre cantitatea de gaz admisă și cea care umple volumul gol al celulei de măsurare. Toate calculele se fac în baza ecuației termice de stare a gazului ideal Clapeyron – Mendeleev. Determinarea cantității de gaz adsorbită, necesită cunoașterea exactă a volumului colectorului (V_m) și a volumului gol al celulei (V_v).

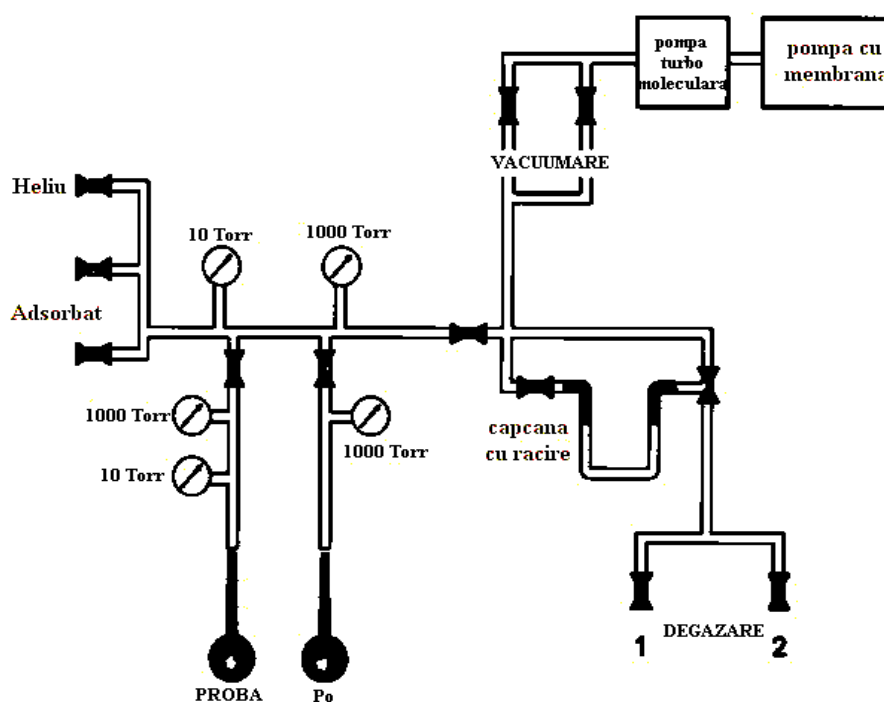


Fig. 2.5. Schema instalației de măsurare a adsorbției gazelor Autosorb-1MP.

Volumul gol al celulei este volumul celulei care nu este ocupat de adsorbant și se determină separat pentru fiecare măsurare reieșind din ecuația (2.1), prin determinarea volumului de heliu care umple celula de măsurare înainte de a fi imersată în azot lichid:

$$\frac{P_1 V_m}{T_m} = \frac{P_2 (V_m + V_v)}{T_m} \quad (2.1)$$

unde, T_m – temperatura colectorului, P_1 – presiunea colectorului înainte ca heliul să fie transferat în celula de măsurare, P_2 – presiunea colectorului și celulei de măsurare după deschiderea valvei și transferarea heliului în celulă.

Toate volumele gazelor sunt convertite la condițiile standard de temperatură și presiune, ($T_{STD}=273,15\text{ K}$, $P_{STD}=760\text{ tor}$), în care cantitatea de gaz este definită de expresia (2.2):

$$V_{STD} = V \left(\frac{P}{P_{STD}} \right) \left(\frac{T_{STD}}{T} \right) \quad (2.2)$$

unde, V , P și T sunt volumul, presiunea și temperatura în condiții experimentale.

Volumul colectorului este o mărime prestabilită la care se fac corecții reieșind din temperatura la care are loc măsurarea izotermei.

După substituirea volumului din ecuația (2.1) cu cel convertit la condiții standard, obținem ecuația termică de stare a gazului:

$$\frac{P_1 V_m}{T_m} = P_2 \left(\frac{V_m}{T_m} + \frac{V_v}{T_{STD}} \right) \quad (2.3)$$

Volumul liber aparent (V_{vf}), se definește ca volumul celulei imersate în baia de răcire și se determină prin umplerea celulei cu heliu la 77,35 K. Heliul se folosește ca un gaz care nu se adsoarbe la 77,35 K și nu suferă abateri de la legea gazului ideal la această temperatură.

$$\frac{P_1 V_m}{T_m} = P_3 \left(\frac{V_m}{T_m} + \frac{V_{vf}}{T_{STD}} \right) \quad (2.4)$$

unde, P_1 - presiunea în colector înaintea admiterii heliului în celulă și P_3 - presiunea în colector și celula de măsurare după imersarea celulei în azot lichid.

La următoarea etapă heliul este înlocuit cu adsorbatul și se începe măsurarea izotermei de adsorbție. Volumul adsorbatului admis în celula de măsurare se calculează din expresia (2.5):

$$V_d = \left(\frac{P_m V_m}{T_m} - \frac{P V_m}{T_{me}} \right) \left(\frac{T_{STD}}{P_{STD}} \right) \quad (2.5)$$

unde, V_d - volumul adsorbatului admis;

P_m - presiunea în colector înainte de dozare;

T_m - temperatura colectorului înainte de dozare;

P - presiunea de echilibru după dozare;

T_{me} - temperatura colectorului la momentul stabilirii echilibrului.

Volumul adsorbit după prima doză (V_{ads}) va fi:

$$V_{ads} = V_d - \left(\frac{P V_{vf}}{P_{STD}} \right) \quad (2.6)$$

Volumul adsorbit după doza i ($V_{ads,i}$) se calculează din relația:

$$V_{ads,i} = V_{d,i} - (P_i V_{vf} / P_{STD}) \quad (2.7)$$

Adsorbția azotului la 77,35 K decurge în domeniul de temperaturi unde nu poate fi neglijată interacțiunea dintre molecule, de aceea este nevoie de a introduce corecții pentru gazul real. Ecuația finală pentru volumul de gaz adsorbit la presiunea P , va fi dată de relația (2.8):

$$V_{ads} = V_d - \left(\frac{P V_{vf}}{P_{STD}} - \frac{P^2 V_{vc} \alpha}{P_{STD}} \right) \quad (2.8)$$

unde, α - corecția pentru gazul real ($6,6 \cdot 10^{-5}$ pentru azot);

V_{vc} - volumul adsorbatului care se conține în partea celulei imersate în azot.

Suprafața specifică (S) a fost calculată din expresia:

$$S = \frac{W_m N A_x}{M} \quad (2.9)$$

unde, W_m - masa gazului adsorbit, N - constanta Avogadro, A_x - suprafața de așezare a unei molecule de adsorbat, M - masa moleculară a adsorbatului.

Singurul parametru necunoscut în relația (2.9) este masa gazului adsorbit (W_m) care, de obicei, se determină din ecuația Brunauer- Emmett-Teller (BET):

$$\frac{1}{W \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.10)$$

unde, C - constanta BET;

W - masa gazului adsorbit la presiunea de echilibru P .

Volumul total al porilor a fost determinată din cantitatea de vapori adsorbită la presiunea relativă aproape de 1, considerând că porii sunt umpluți cu adsorbat în stare lichidă. Volumul de azot adsorbit (V_a) poate fi convertit în volumul azotului lichid (V_l) care se conține în pori utilizând ecuația:

$$V_l = \frac{P_a V_a V_m}{RT} \quad (2.11)$$

unde, P_a și T sunt presiunea și temperatura mediului ambiant, V_m este volumul molar al adsorbatului lichid ($34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ pentru azot).

Distribuția dimensiunilor porilor derivă din distribuția volumului porilor în funcție de rază. Este pe larg acceptat că izoterma de desorbție corespunde într-o măsură mai mare, în raport cu cea de adsorbție, pentru determinarea distribuției dimensiunilor porilor. Ramura de desorbție a izotermei pentru același volum de gaz adsorbit indică o presiune relativă mai joasă, rezultând o stare energetică a moleculelor adsorbite mai scăzută, astfel izoterma de desorbție este mai aproape de echilibrul termodinamic.

Calculul distribuției mezoporilor cu geometrie cilindrică poate fi efectuat, reieșind din ecuația Kelvin:

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad (2.12)$$

unde, γ - tensiunea superficială a azotului lichid la 77,35 K (8,85 mN/m);

R - constanta universală a gazelor (8,314 J/mol K);

r_k =raza porii în care are loc condensarea adsorbatului la presiunea relativă P/P_0 .

Deoarece înainte de condensare o parte din adsorbat se adsoarbe pe suprafața pereților porii, r_k nu reprezintă raza reală; pentru a estima raza reală a porilor (r_p) este nevoie de a face corecțiile respective: $r_p = r_k + t$, unde t este grosimea stratului monomolecular al adsorbatului.

Ecuatia Dubinin-Radushkevich s-a utilizat pentru estimarea energiei de adsorbție a azotului și hidrogenului pe suprafața adsorbanților studiați. Teoria care stă la baza acestei ecuații postulează că partea de masă a volumului gazului adsorbit în stare lichidă (V) are un potențial de adsorbție ε , care se supune funcției de repartitie Gauss:

$$V = V_o \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_o} \right)^2 \right] \quad (2.13)$$

unde, A - energia liberă de adsorbție numit și potențial de adsorbție $\varepsilon = RT \ln(P_o/P)$

V_o - volumul microporilor;

E_o - energia caracteristică de adsorbție;

β - coeficient de afinitate.

Ecuatia (2.13) poate fi scrisă în formă liniară:

$$\lg V = \lg V_o - 2.303 \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2 \lg \left(\frac{P}{P_o} \right)^2 \quad (2.14)$$

din care se calculează energia de adsorbție și volumul microporilor prin construirea grafică a dependenței $\lg(V) = f(\lg(P/P_o)^2)$.

Colectarea și procesarea datelor s-a realizat utilizând aplicația AS1win, versiunea 2.01 (Quantachrome Instruments) furnizată de producătorul echipamentului.

Adsorbția benzenului s-a efectuat în condiții statice, prin plasarea a 100 mg de probă, uscată preventiv la 110 °C până la masă constantă, în exsicator, la temperatura camerei, timp de 24 ore și fixarea creșterii masei în procesul de adsorbție.

Analiza termică a fost efectuată la instalația Derivatograph Q-1500 (MOM) care permite înregistrarea simultană a temperaturii (T), diferenței de temperatură în raport cu proba de referință (DTA), pierderii masei (TG) și derivatei pierderii masei (DTG) în funcție de timp, la o viteză programată de încălzire. În calitate de probă de referință s-a utilizat α -Al₂O₃, care în intervalul de temperaturi 20-1000 °C, la care s-au efectuat măsurătorile, nu suferă nici o transformare. Schema instalației de analiză termică combinată este prezentată în Figura 2.6. Măsurătorile s-au efectuat la viteze de încălzire de 5, 10 și 20 °C/min în atmosferă dinamică de aer sau azot, viteza fluxului fiind 100 cm³/min. Proba analizată și de referință erau amplasate în creuzete de platină și încălzite în condiții neizoterme la o viteză constantă. Pentru analiza termică a materiilor prime impregnate cu agenți de activare, au fost prelevate câte 20-50 mg de substanță din amestecul preparat pentru obținerea cărbunilor activi și supuse analizei.

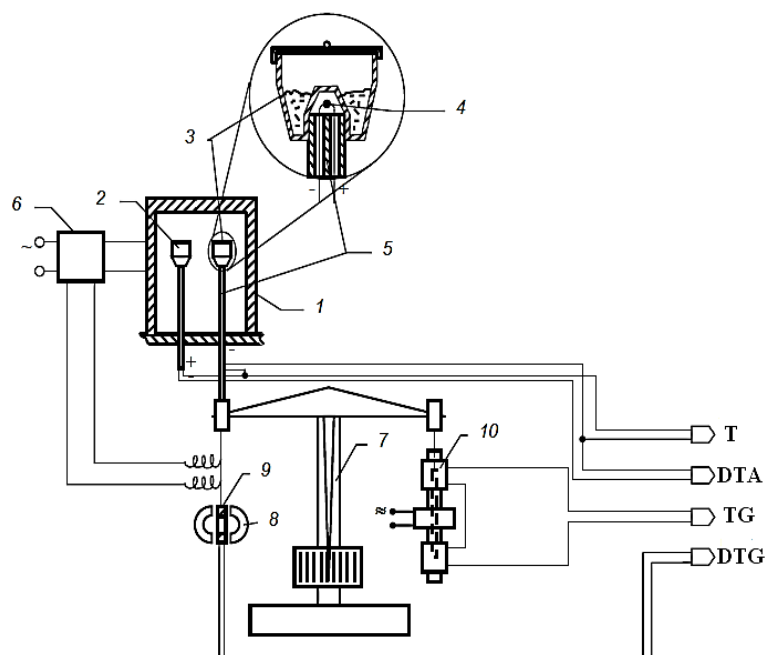


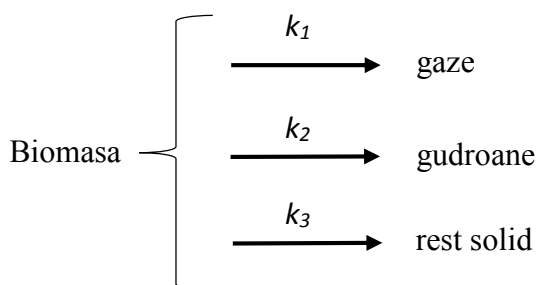
Fig. 2.6. Schema instalației de analiză termică Derivatograph Q-1500.

1- soba, 2-creuzet cu proba de referință, 3-creuzet cu proba analizată, 4-termocuplu diferențial, 5- tub de ceramică, 6- bloc de programare a încălzirii, 7- termobalanță, 8- magnet, 9- bobină inductivă, 10- transformator diferențial.

Cinetica reacțiilor în fază solidă

Studiul cinetic în fază solidă a fost realizat în baza determinării gradului de transformare a componentelor individuale a reactanților în funcție de timp. Dependențele studiate au fost exprimate funcțional în ecuații cinetice, liniarizarea cărora a permis determinarea parametrilor cinetici. Specificul reacțiilor în fază solidă necesită luarea în considerare a unor particularități precum aplicabilitatea limitată a noțiunii de *ordin de reacție* și distrugerea totală a fazelor solide reactante.

Modelul cinetic, cel mai des aplicat, pentru studiul pirolizei biomasei este mecanismul reacțiilor independente de ordinul unu care decurg paralel:



Viteza globală a procesului de degradare termică a biomasei, va fi egală cu suma vitezelor proceselor individuale a fiecărui component major: celuloza, hemiceluloza și lignina. Pentru cele

trei reacții studiate se admite decurgerea proceselor de piroliză în așa mod, că ele nu afectează celelalte componente. Astfel, gradul de avansare a fiecărei reacții va fi descris de relația :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.15)$$

unde α - gradul de conversie, $k(T)$ - constanta Arrhenius, t - timpul.

Pentru fiecare componentă a biomasei, gradul de conversie α_i este dat de relația:

$$\alpha_i = \frac{m_{o,i} - m_i}{m_{o,i} - m_r} \quad (2.16)$$

$m_{o,i}$, m_i , m_r - masa inițială, masa la momentul de timp t și respectiv masa rezidului.

Funcția de conversie, numită și modelul de reacție $f(\alpha)_i$ a componentei individuale i , este definită de expresia:

$$f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^n \quad (2.17)$$

n , fiind ordinul de reacție.

Constanta Arrhenius k_i reprezintă constanta de viteză dependentă de temperatură:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.18)$$

A_i - factorul pre-exponențial al componentei i , E_a - energia aparentă de activare, R - constanta universală a gazelor, T - temperatura absolută.

Ecuția cinetică globală a reacțiilor eterogene în fază solidă va fi:

$$-\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^3 c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.19)$$

c_i - contribuția în pierderea de masă globală a componentei i .

În medii fluide funcția de conversie ar exprima dependența vitezei de concentrația reactanților și/sau a produșilor de reacție. În solide, unde mișcarea moleculelor este restricționată și reacțiile au loc în zone locale, conceptul de *dependență de concentrație* își pierde utilitatea.

În analiza termică izotermă, procesele sunt studiate la temperatură constantă, astfel că relațiile cinetice descrise, pot fi utilizate direct. În cazul pirolizei în condiții neizoterme liniare, temperatura nu este constantă, dar este o funcție de timp, care depinde de viteza de încălzire ($\xi = \text{const}$):

$$T = \xi t + T_o \quad (2.20)$$

T_o fiind temperatura inițială (de obicei temperatura camerei).

Substituind expresia (2.20) în ecuația cinetică de bază, obținem relația:

$$\frac{d\alpha_i}{f(\alpha_i)} = k_i(T) \frac{dT}{\xi} \quad (2.21)$$

Combinând ecuațiile (2.18) și (2.21) și integrând relația obținută, se obține expresia:

$$\int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha_i}{f(\alpha_i)} = \frac{A_i}{\xi} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) dT \quad (2.22)$$

Partea din dreapta a expresiei (2.22) nu poate fi soluționată exact, de aceea se aplică diverse aproximații, care, în dependență de modelul reacției utilizat, generează un șir de ecuații finale. Deoarece funcția $f(\alpha)$ este o funcție empirică, în literatură se regăsesc numeroase variații a expresiei (2.22), care iau în considerare diverși factori precum ordinul de reacție, influența reciprocă a reacțiilor paralele, formarea produșilor intermediari ș. a.

Analiza literaturii din domeniu [124–126], indică că modelul Coats-Redfern este cel mai potrivit model, care permite stabilirea parametrilor cinetici al procesului de piroliză a biomasei.

Integrând ecuația (2.22) în intervalul $(T_o)_{\alpha=0}$, care corespunde gradului de conversie zero, până la T_{max} , care corespunde vitezei maxime de transformare a unui component, obținem ecuația (2.23):

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{T_{max}} \frac{A}{\xi} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (2.23)$$

După o simplificare, utilizând aproximația asimptotică, ecuația (2.23) obține forma:

$$\ln \left[\frac{F(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\xi E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (2.24)$$

Pentru un proces cinetic a cărui ordin de reacție $n \neq 1$ se obține ecuația Coats-Redfern în formă generală:

$$\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\xi E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.25)$$

Pentru $n=1$:

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\xi E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.26)$$

Liniarizarea ecuației (2.25) permite determinarea parametrilor cinetici E_a , care indică cât de sensibilă este viteza reacției de variația temperaturii și A , care oferă o măsură globală a reactivității absolute.

Spectroscopia în domeniul infraroșu (IR). Spectrele IR ale cărbunilor activi au fost măsurate la instalația FT-IR Spectrum 100 (PerkinElmer) în domeniul 4000-400 cm^{-1} , utilizând tehnicile spectroscopice: reflexie internă (IRS) și reflexie totală atenuată (ATR).

Reflexia totală atenuată (ATR) este o tehnică care permite examinarea probelor direct în stare solidă fără prelucrare suplimentară. Principiul tehnicii ATR constă în măsurarea schimbărilor care au loc într-un fascicul infraroșu total reflectat intern, în cazul în care fasciculul vine în contact cu o probă. Adâncimea penetrării poate varia între o fracțiune de lungime de undă și mai multe lungimi de undă și depinde de indicele de refracție al materialelor, de unghiul de incidență și de lungimea de undă. Măsurătorile s-au efectuat în domeniul 4000-650 cm^{-1} , probele fiind amplasate pe un suport transparent pentru radiația IR.

Spectroscopia cu reflexie internă (IRS). Pentru analiza prin metoda IRS s-a aplicat metoda pastilării probei sub formă de pulbere (1 mg) cu bromură de potasiu (300 mg) prin presare la

10 t/cm² și vacuumarea simultană. Aceasta permite eliminarea parțială a aerului și vaporilor adsorbiți anterior și micșorarea gradului de incertitudine la descifrarea spectrelor. Măsurătorile s-au efectuat în domeniul 4000-400 cm⁻¹. Spectrele au fost colectate și prelucrate în aplicația Spectrum, versiunea 6.20, furnizată de producătorul echipamentului.

Rezistența electrică volumetrică a probelor de cărbune a fost măsurată în două regimuri, ca funcție de presiune și temperatură. Schema instalației de măsurare a rezistenței electrice (ER) în funcție de presiune este prezentată în Figura 2.7. Instalația este alcătuită dintr-un electrod de cupru (1), un cilindru de oțel (2) care are și funcția celui de al doilea electrod și presă hidraulică (4). Pentru a evita contactul dintre electrozi, în cilindrul (2) este introdus un tub din politetrafluoretilenă (3). ER a instalației este neglijabil de mică comparativ cu ER a probelor studiate. ER a fost măsurată în intervalul de presiune 1,2-14,2 MPa.

Pentru măsurarea ER în funcție de temperatură a fost confecționat dispozitivul, schema căruia este prezentată în Figura 2.8. Dispozitivul este alcătuit din creuzetul din oxid de aluminiu (1) și electrozii (2,3) confecționați din oțel inoxidabil rezistent și stabil chimic în intervalul de temperaturi la care s-au efectuat măsurătorile, electrodul (2) are și rolul de a comprima proba de cărbune. Celula de măsurare a fost amplasată în instalația de analiză termică Derivatograph Q-1500. Viteza de încălzire a fost de 10 °C/min, măsurătorile s-au efectuat în flux de azot la viteza fluxului de 80 cm³/min.

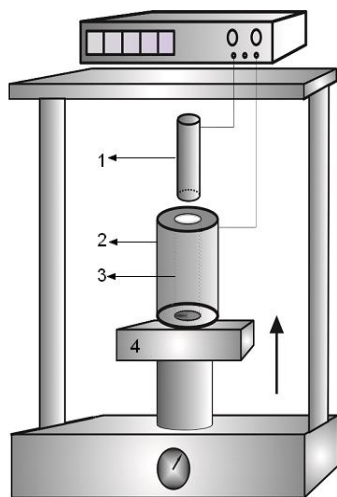


Fig. 2.7. Instalație de măsurare a rezistenței electrice în funcție de presiune.
(1)-electrod de cupru, (2)-cilindru oțel, (3) tub din politetrafluoretilenă, (4)- presă hidraulică.

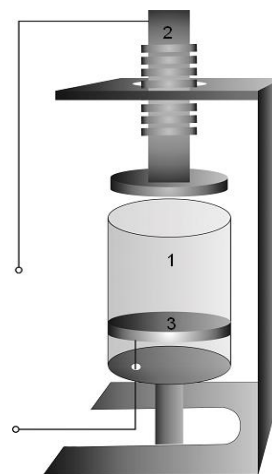


Fig. 2.8. Dispozitiv de măsurare a rezistenței electrice în funcție de temperatură.(1)- creuzet de ceramică, (2), (3)- electrozi.

Pentru a diminua influența factorilor externi (variația ER a electrozilor și a firelor în funcție de temperatură, dilatarea electrozilor etc.) a fost măsurată ER a celulei de măsurare deșartă și

introduse corecțiile necesare în datele obținute pentru probele studiate. În ambele cazuri ER a fost măsurată utilizând multimetrul III-300 care permite înregistrarea datelor cu o precizie absolută de $\pm 0,5\%$.

Rezistența electrică volumetrică (ρ_v) a fost calculată din expresia:

$$\rho_v = \Delta U / I d = R S / d \quad (2.27)$$

unde ΔU – diferența de potențial (V) la capetele electrozilor, S - suprafața electrozilor (cm^2), I - intensitatea curentului (A), d - distanța dintre electrozi (cm), R - rezistența electrică (Ω).

Microscopia electronică de baleiaj permite obținerea imaginii tridimensionale a suprafeței prin detectarea și măsurarea fluxurilor electronice dispersate sau emise de pe suprafața probei. Morfologia suprafețelor cărbunilor activi a fost vizualizată utilizând microscopul de baleiaj TESCAN Vega TS 5130MM, cu un potențial de accelerare a electronilor de 30 kV. Anterior analizei probele au fost măcinate și uscate la 110 °C până la masă constantă.

Difracția razelor X. Măsurătorile de difracție cu raze X pe pulberi au fost realizate la temperatura camerei la difractometrul PANalytical X'Pert PRO MPD dotat cu o sursă de raze X $\text{CuK}\alpha$, cu lungimea de undă de 1,5418 Å.

Optimizarea matematică.

Optimizarea condițiilor de obținere a cărbunilor activi a fost realizată prin aplicarea metodei de design experimental Taguchi. Metoda a fost aplicată pentru studiul optimizării procesului de obținere a două serii de cărbuni activați cu acid fosforic: din coji de nuci impregnate la 20 °C și la 110 °C.

Utilizarea metodei Taguchi presupune următoarele etape [127–129]:

- Selectarea parametrilor de control a produsului final.
- Selectarea variabilelor independente și a limitelor lor de variație.
- Alegerea modelului adecvat a matricei ortogonale, reieșind din numărul de variabile.
- Efectuarea experimentului conform matricei ortogonale.
- Analiza rezultatelor obținute.
- Efectuarea experimentelor de control.

Reieșind din numărul de variabile, a fost realizat un Tabel ortogonal L_{16} cu patru parametri operaționali în patru nivele. Nivelele variabililor utilizate în optimizarea matematică, care includ: puterea microundelor (A), timpul de activare (B), concentrația acidului fosforic (C) și fracția cojilor de nuci (D), sunt prezentate în Tabelul 2.2 . Parametrii studiați cât și limitele lor de variație au fost aleși în baza experimentelor preliminare, dar și din analiza datelor din literatură. În calitate

de parametri de control au fost aleși suprafața specifică (parametru calitativ) și randamentul cărbunilor activi (parametru cantitativ).

Tabelul 2.2 .Nivelele variabililor utilizate în optimizarea matematică

Variabile	Simbol	Intervale și nivele			
		1	2	3	4
Putere microunde, W	A	450	600	700	850
Timpul de activare, minute	B	5	10	15	20
Concentrația H₃PO₄, % vol.	C	40	55	70	85
Fracția, mm	D	coji întregi	3,15-5,0	2,0-3,15	0,80-2,0

În rezultatul prelucrării datelor, aplicând analiza varianțelor, au fost obținuți parametri optimi, în baza cărora a fost sintetizați cărbuni activi de control. Prelucrarea datelor de optimizare a experimentului a fost efectuată în aplicația Design-Expert Software versiunea 7.0.

Analiza varianțelor (ANOVA). Varianța reprezintă media aritmetică a pătratelor abaterilor valorilor individuale ale unui șir caracteristic de experiențe de la media aritmetică a șirului respectiv. Această metodă statistică nu analizează direct datele obținute, dar determină dispersia lor. Relațiile matematice utilizate la prelucrarea datelor experimentale sunt prezentate în Tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. Relațiile matematice a analizei varianțelor [130]

Indice	descrierea parametrului	relația matematică
n	numărul de experiențe	$n = n_1 + n_2 + \dots + n_L$
r	numărul de replicări	-
Y Y_m	răspunsul media valorilor Y	-
T	suma rezultatelor	$T = Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n$
C.F.	factor de corecție	$C.F. = T^2/n$
Gradul de libertate (DOF)	numărul valorilor care pot fi alese arbitrar în cadrul unei specificări	$f_t = n \cdot r - 1$
Suma pătratelor, S	devierea datelor experimentale de la valoarea medie	$S = \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_m)^2$
Suma totală a pătratelor, S_T	oferă o estimare a sumei variațiilor observațiilor individuale față de valoarea medie Y a datelor experimentale	$S_T = \sum_{i=1}^n Y_i^2 - C.F.$

(continuare Tabel 2.3)

Varianța,		
V	media pătratică	$V = S/f$
V_T	totală	$V_T = S_T/f_T$
V_m	medie	$V_m = S_m/f_m$
V_e	a erorilor	$V_e = (S_T - S_m)/f_e$
Raportul de varianță, F	raportul dintre varianța ca urmare a efectului unui factor și varianța de eroare	$F = V_m/V_e$
Prob >F	probabilitatea valorii F, probabilitățile mici (mai mici de 0,05) indică faptul că există un efect de model	
Contribuția procentuală, P	contribuția procentuală a fiecărei variabile	$P = S/S_T \cdot 100$

Adsorbția din soluții. La etapa studiului regenerării cărbunelui activ au fost măsurate izotermele de adsorbție a colorantului albastru de metilen din soluții apoase. Pentru aceasta au fost preparate soluții de diferită concentrație a colorantului și aduse în contact cu o cantitate de cărbune activ cu masa cunoscută, preventiv uscat la 110 °C până la masă constantă. Adsorbția a avut loc la agitare continuă timp de 72 ore. Concentrația soluțiilor de colorant a fost determinată utilizând spectroscopia electronică în domeniul vizibil. Măsurarea densității optice a soluțiilor colorantului, a fost efectuată la spectrometrul Uv-Viz Jenway 6505 la lungimea de undă 665 nm. Valoarea capacității de adsorbție (a_e) a cărbunilor activi a fost calculată din relația:

$$a_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (2.26)$$

unde, C_o și C_e - concentrația inițială și de echilibru (mmol/l) respectiv, V - volumul soluției (l), m - masa cărbunelui activ (g).

Testări microbiologice. Acțiunea antibacteriană a probelor a fost testată folosind metoda numărării unităților formatoare de colonii (UFC) care au rezistat la acțiunea preparatului studiat. Proba testată cu o masă de 20 mg a fost trecută în apă distilată (10 ml) care conținea aproximativ 10^3 UFC/ml de *Escherichia coli* (ATCC 25922) sau 10^2 UFC/ml de *Candida albicans* (ATCC 10231). Amestecul a fost incubat aerob la 20 °C la agitare continuă. La intervale de timp prestabilite (10, 30, 60, 240, 420 și 1440 minute), câte 0,1 ml de soluție au fost prelevate și trecute în cutii Petri cu mediu agarizat pentru evaluarea capacității de colonizare a substratului organic nutritiv. Cutiile Petri au fost termostatate la 37 °C timp de 24 ore, după care s-au fotografiat și numărat unitățile de colonii formate. Stabilirea exactă a concentrației inițiale a microorganismelor, dar și urmărirea acțiunii factorilor externi, s-a efectuat prin măsurarea în aceleași condiții a

probelor de control, prelevându-se la același interval de timp câte 0,1 ml soluție și evaluată capacitatea de colonizare. Toate măsurătorile au fost dublate, valoarea fixată fiind media aritmetică dintre analizele paralele.

2.3 Concluzii la capitolul 2

În acest capitol au fost expuse materialele, metodele și procedeele utilizate pe parcursul realizării obiectivelor propuse. O atenție deosebită s-a acordat procedeelor 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.

Materia primă utilizată în acest studiu reprezintă un material lemnos regenerabil cu conținut sporit de lignină și cu o parte de masă a cenușii sub 1%.

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

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

Mai multe procese tehnologice cu aplicarea microundelor au fost realizate și implementate la nivel industrial: uscarea lemnului, sinteza chimică, diverse aplicări în tehnologia alimentară [3], alte procese sunt la etapa de cercetare: sinterizarea, sudarea și topirea materialelor metalice și ceramice [131], obținerea și regenerarea cărbunilor activi [73]. Limitarea utilizării acestor procese tehnologice, în mare parte, se datorează puținelor date, care explică mecanismul acțiunii microundelor asupra materialelor solide precum: ceramica, metalele, substanțele carbonice.

Încercări de a explica mecanismul interacțiunii microundelor cu substanțele carbonice se atesta în mai multe publicații, indicându-se diferiți factori care duc la încălzire: rotirea dipolilor [22, 41, 87, 132, 133], polarizarea interfacială, interacțiunea microundelor cu electronii π delocalizați [104, 105, 111, 112], polarizarea de conducție [134]. Toate aceste mecanisme au la baza principiul încălzirii dielectrice, diferit fiind procesul de polarizație: dipolar, ionic sau interfacial.

Polarizarea dielectrică descrie comportamentul unui material când acesta este introdus într-un câmp electric extern. Însă nu oricare polarizare duce la încălzirea dielectrică, aceasta apare doar în cazul pierderilor dielectrice. Un câmp electromagnetic alternativ de-a lungul materialului determină energia să fie disipată, astfel, moleculele încearcă să se alinieze în direcția câmpului electric, aceasta la rândul său, duce la o continuă oscilare a moleculelor. O noțiune importantă în domeniul mecanismelor de polarizare este procesul de relaxare sau timpul necesar întoarcerii moleculei în poziția inițială fiind introdusă într-un câmp electromagnetic alternant. Timpul redus de relaxare este asociat cu procesele de polarizare instantanee, timpul de relaxare mare, cu procese de polarizare întârziate.

În cazul când timpul de relaxare al purtătorilor de sarcină (molecule, ioni, electroni) este mult mai mare decât perioada de oscilare al câmpului electromagnetic, procesul de polarizare este mult mai lent decât variația câmpului și particulele nu pot urma câmpul electromagnetic, prin urmare, nu are loc nici o pierdere dielectrică. Cazul invers se produce în situația în care timpul de relaxare este mult mai mic decât perioada de oscilare a câmpului electromagnetic și moleculele reușesc cu ușurință să oscileze la frecvența câmpului fără careva decalaj, ca rezultat - pierderile dielectrice nu au loc. În cazul când timpul de relaxare este de același ordin ca și perioada câmpului electromagnetic, particulele pot urma câmpul cu aceeași frecvență, astfel, generând pierderi dielectrice.

Fiecare dintre mecanismele de încălzire prezentate anterior, au unele neajunsuri care nu permit stabilirea corelării structurii și proprietății materialelor carbonice cu comportamentul lor la tratare cu microunde, deseori preluând-se concepte valabile doar pentru lichide. Vorbind despre substanțe carbonice precum grafitul, nanotuburile sau cărbunele activ, trebuie să ținem cont că aceste substanțe nu conțin grupări polare flexibile capabile de a oscila în câmp cu frecvență înaltă. Cu părere de rău, autorii care înaintează mecanismul rotirii dipolilor și conductibilității ionice, nu indica care dipoli sau ioni contribuie la încălzirea substanțelor carbonice.

Mecanismul de interacțiune a microundelor cu electronii π delocalizați, de asemenea are unele lacune care trebuiesc menționate: timpul de relaxare al electronilor în grafit este de ordinul 10^{-14} - 10^{-13} s [135–137] și este cu 3-4 ordine mai mic decât perioada de oscilare a microundelor (10^{-10} s), în acest caz, luând în vedere premisele enunțate anterior, deplasarea electronilor nu poate duce la pierderi dielectrice și respectiv la încălzire.

În prezent este acceptat conceptul că tratarea cu microunde generează căldura în interiorul particulelor [73, 87]. Însă, după cum s-a observat în acest studiu, cărbunele începe să se încălzească la interfață, în locurile de contact dintre particule, ceea ce contravine mecanismelor propuse în literatura de specialitate.

În ultimul timp apar tot mai multe critici ale mecanismelor inadecvate [111, 138], iar problema înțelegerii mecanismului de acțiune a microundelor asupra substanțelor carbonice rămâne a fi nesoluționată. Aici se adaugă și preluarea mecanicistă a mecanismului încălzirii volumetrice din domeniul fluidelor. Trebuie menționat că în prezent nu există nici un studiu care ar aduce dovezi experimentale care țin de încălzirea particulelor de cărbune din interior. Studiul literaturii a indicat doar prezența unor modele care se prezintă ca axiome, lucru care trebuie evitat în domeniul științific.

În acest studiu, pentru prima dată, se prezintă unele date experimentale noi, care ar apropia înțelegerea mecanismului de încălzire al substanțelor carbonice prin tratare cu microunde. Aceasta ar permite înțelegerea și implementarea tehnologiei de obținere și regenerare ai cărbunilor activi la tratare cu microunde.

Rezultatele prezentate în aceasta 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. Imaginile fotografice prezentate indică clar că în lipsa contactului dintre particule, încălzirea cărbunilor (care în caz contrar se încălzesc) nu are loc. Analiza rezultatelor indică că dacă încălzirea ar fi inițiată în interiorul particulelor, indiferent de amplasarea acestora, cărbunele trebuia să interacționeze cu microundele, încălzindu-se la fel.

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.

În studiul dat pentru descrierea mecanismului de încălzire a fost folosit carbonizatul din coji de nuci din următoarele considerente: este un material ușor de obținut, deci, oricine ar putea repeta experimentele prezentate; duritatea mecanică a materialului permite fracționarea și obținerea particulelor de dimensiuni diferite; carbonizatul este precursorul pentru obținerea cărbunelui activ, adică este acel material care necesită a fi încălzit în procesul de activare. De asemenea, trebuie menționat că nu s-au utilizat materiale carbonice precum grafitul sau cărbunele activ din considerentele că: primul, de obicei, prezintă o pulbere fină de microcristale, care nu pot fi separate individual, astfel că nu se poate pune accentul pe interacțiunile dintre particule, aceeași se poate spune și despre nanotuburile de carbon; cărbunele activat conține o cantitate mai mare de atomi străini (oxigen, fosfor, zinc, potasiu, etc.), în dependență de metoda de obținere, totodată activarea presupune tratarea la o temperatură înaltă și fixă, deci nu putem obține o serie de materiale într-un domeniu larg de temperaturi. Validarea rezultatelor obținute s-a realizat pe o serie largă de cărbuni activi de diferită proveniență (lemn, sămburi, coji). Mecanismul propus nu intră în nici o contradicție cu proprietățile și structura altor substanțe carbonice și poate fi cu succes aplicat pentru a explica comportamentul lor la tratare cu microunde.

Efectul rezistenței electrice al substanțelor carbonice

O serie de cărbuni au fost obținuți prin carbonizarea cojilor de nuci la diferite temperaturi în intervalul 350-800 °C. Inițial a fost obținut carbonizatul la 350 °C (C-350), care a fost fracționat, spălat și uscat la 110 °C. În continuare proba C-350 a fost încălzită timp de două ore în mediu inert cu un pas de 50 °C și obținute celelalte probe. Astfel, proba C-400 a fost obținută prin tratarea termică a probei C-350 la 400 °C, proba C-500 - prin tratarea probei C-350 la 500 °C etc. Frația cu dimensiunile particulelor cuprinsă în intervalul 90-125 μm a fost aleasă pentru măsurarea rezistenței electrice a cărbunilor. ER a fost măsurată la temperatura camerei în intervalul de presiuni de comprimare 1,27-12,70 MPa. Pentru urmărirea vizuală a efectului produs la tratarea cărbunelui cu microunde, au fost alese fracțiile de 2,00, 3,15 și 5,00 mm.

Fiecare probă de cărbune a fost supusă acțiunii microundelor și măsurată temperatura pe care o atinge peste o perioadă stabilită de timp. Tratarea cu microunde s-a efectuat într-un cuptor cu microunde casnic, cu frecvența de lucru de 2450 MHz. Măsurarea temperaturii s-a efectuat cu ajutorul termometrului infraroșu.

Rezistența electrică și efectul produs la tratarea cu microunde a probelor de cărbune sunt prezentate în Tabelul 3.1. Odată cu ridicarea temperaturii, ER a cărbunilor scade brusc, cea mai semnificativă schimbare se constată în intervalul 550-650 °C, când rezistența electrică se modifică cu patru ordine - de la $6,06 \cdot 10^6$ la $510 \Omega \cdot \text{cm}$.

Tabelul 3.1. Rezistența electrică a cărbunilor și efectele observate la tratare cu microunde
($m = 10\text{g}$, $t = 30\text{s}$, $P = 850\text{W}$)

Proba	$\rho_v(12,70\text{MPa})$, $\Omega \cdot \text{cm}$	Efectul observat	T, °C
C-350	$2,93 \cdot 10^8$	Cărbunele se încălzește slab	27
C-400	$1,60 \cdot 10^8$		29
C-500	$2,80 \cdot 10^7$		46
C-550	$6,06 \cdot 10^6$		76
C-600	$2,33 \cdot 10^4$	Cărbunele slab scânteiază, apar zone incandescente	780
C-650	510		810
C-700	12,00	Cărbunele scânteiază puternic în tot volumul și devine incandescent	825
C-800	2,26		840

După cum se observa din Tabelul 3.1, cărbunii au un comportament diferit la tratare cu microunde: probele obținute la temperaturi relativ joase (până la 550 °C), practic nu se încălzesc, pe când cele obținute la temperaturi ridicate, devin incandescente după 30 s de tratare cu microunde.

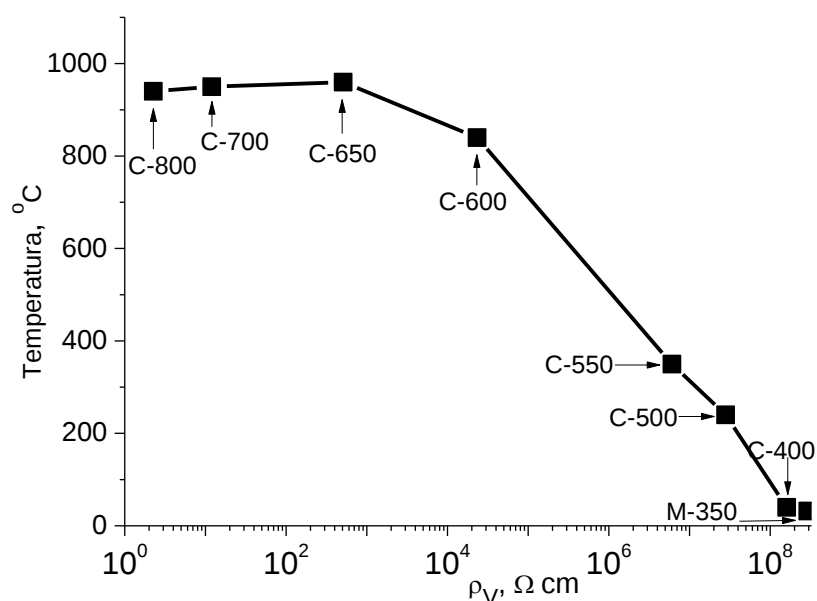


Fig. 3.1. Temperatura cărbunilor după tratare cu microunde în funcție de rezistența electrică volumetrică măsurată la temperatura camerei ($P = 850\text{W}$, $t = 60\text{s}$, $m = 10\text{g}$).

Tratarea probelor de cărbune timp de 60 s duce la încălzirea treptată a probelor C-500 și C-550, totodată, probele C-350 și C-400 rămân a fi inactive la acțiunea microundelor, Figura 3.1.

Pentru cărbunii obținuți în intervalul de temperaturi 400-600 °C se observă o corelare liniară a temperaturii până la care aceștia se încălzesc fiind tratați cu microunde, în raport cu rezistența electrică inițială a lor, Figura 3.1. Aceasta indică influența directă a rezistenței electrice asupra capacității cărbunilor de a absorbi microundele.

Rezistența electrică a cărbunilor depinde foarte mult de temperatura la care au fost obținuți, Anexa A.1.1. ER a corpurilor solide în formă de pulberi reprezintă suma rezistenței electrice interne și cea dintre particule, totodată ER depinde de dimensiunile particulelor probei - la micșorarea dimensiunilor particulelor suprafața de contact dintre ele devine mai mare, ca urmare ER scade. După cum se observă din Figura 3.2, ER a cărbunilor tratați în intervalul 350-550 °C este de ordinul 10^8 - 10^7 $\Omega \cdot \text{cm}$, însă fiind încălzit până la 650 °C, rezistența scade cu patru ordine.

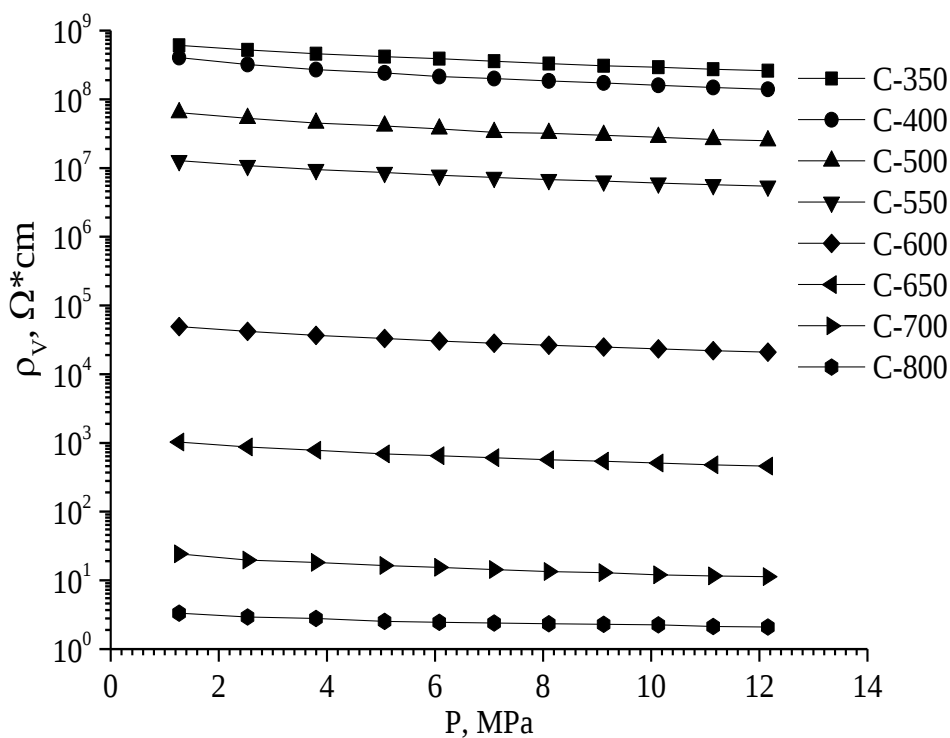


Fig. 3.2. Rezistența electrică a carbonizatului în funcție de presiunea de comprimare.

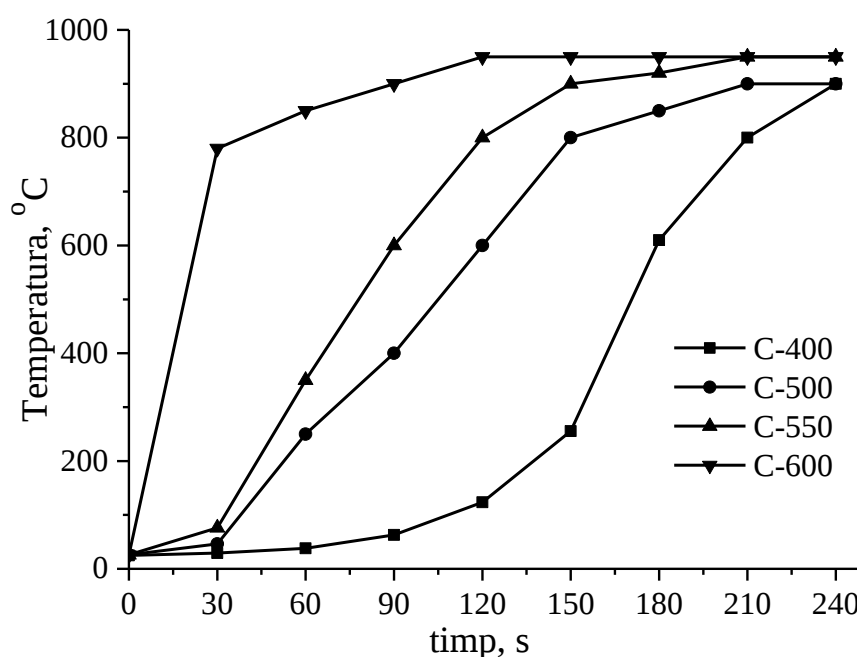
Pentru măsurarea rezistenței electrice a fost aleasă o fracție de cărbune cât mai mică, însă evitând cea mai mică fracție, unde conținutul de funingine este cel mai mare. Funinginea având structură și proprietăți diferite de cele ale cărbunelui, poate genera erori în interpretarea datelor. În Tabelul 3.2 este prezentată ER a cărbunelui la presiunea de comprimare 1,27 și 12,70 MPa.

Tabelul 3.2. Rezistența electrică a carbonizatului la 1,27 și 12,70 MPa

P, MPa	C-350	C-400	C-500	C-550	C-600	C-650	C-700	C-800
	$\rho_v, \Omega \cdot \text{cm}$							
1,27	$6,10 \cdot 10^8$	$4,05 \cdot 10^8$	$6,40 \cdot 10^7$	$1,28 \cdot 10^7$	49280	1027	24,24	3,33
12,70	$2,60 \cdot 10^8$	$1,40 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^7$	$5,43 \cdot 10^6$	20910	460	11,32	2,10
$P_{1,27}/P_{12,70}$	2,35	2,89	2,56	2,35	2,35	2,23	2,14	1,59

Din datele prezentate în Tabelul 3.2 se observă că probele tratate la o temperatură mai ridicată sunt mai puțin influențate de presiunea de comprimare aplicată ($P_{1,27}/P_{12,70}$). Posibil, aceasta se datorează creșterii rigidității mecanice a cărbunelui odată cu încălzirea și micșorarea numărului de contacte dintre particule.

Tratarea probelor cu microunde timp de patru minute duce la încălzirea de până la 900-950 °C a tuturor probelor, după care, temperatura rămâne constantă, Figura 3.3. În același timp, dinamica încălzirii este diferită: pentru cărbunele cu ER inițială ridicată (C-400), se observa o creștere lentă a temperaturii până la 200 °C, după care are loc o creștere bruscă și stabilirea unei temperaturi comparabile cu celelalte probe, Figura 3.3.

Fig. 3.3. Dinamica încălzirii probelor de cărbune la tratare cu microunde ($m=10$ g, $P=850$ W).

Un astfel de comportament se explica prin proprietățile semiconductoare ale cărbunilor și anume prin existența dependenței invers proporționale a ER în raport cu temperatura, Figura 3.4.

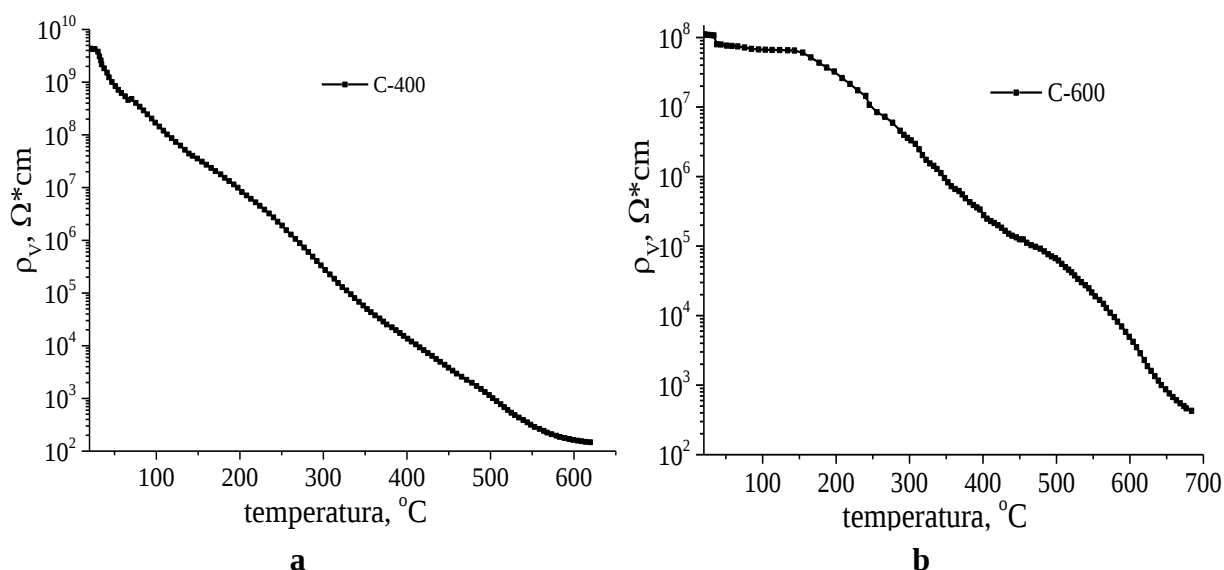


Fig. 3.4. Rezistența electrică a cărbunelui C-400 (a) și C-600 (b) în funcție de temperatură.

Aceasta ne sugerează că pentru ca probele de cărbune să poată interacționa eficient cu microundele, este necesar ca ele să posede un prag minim al rezistenței electrice, ceea ce se poate obține prin utilizarea din start a probelor cu ER joasă sau prin încălzirea lor și atingerea acestui prag, ceea ce se și observă pentru proba C-400. Trebuie subliniat că chiar dacă proba C-400 a început să absoarbă microundele peste doua minute, acest timp este suficient pentru a deregla magnetronul cuptorului. Această observație trebuie de luat în considerare, aplicând metoda tratării cu microunde la nivel industrial, dar și în studii de laborator.

Studiul caracteristicilor termice și de adsorbție a carbonizatului. Scăderea ER a cărbunelui, poate fi explicată prin eliminarea, odată cu încălzirea, a grupărilor funcționale care conțin oxigen și lanțurilor alifatice saturate care au proprietăți de izolator și prin rearanjări a structurii pe care le suportă cărbunele la tratare termică.

În Figura 3.5 sunt prezentate termogramele pentru probele C-400 și C-600, măsurate în atmosferă de azot, din care s-a avut ca scop de a urmări efectele termice care au loc la încălzirea cărbunelui. Se observă o concordanță între scăderea bruscă a ER a cărbunilor și transformările în intervalul 550-650 $^{\circ}\text{C}$ (C-400). Probabil, în acest domeniu decurg reacții de dehidrogenare cu formarea legăturilor duble. Curbele termogravimetrice pentru toate probele sunt prezentate în Anexa A.1.4.

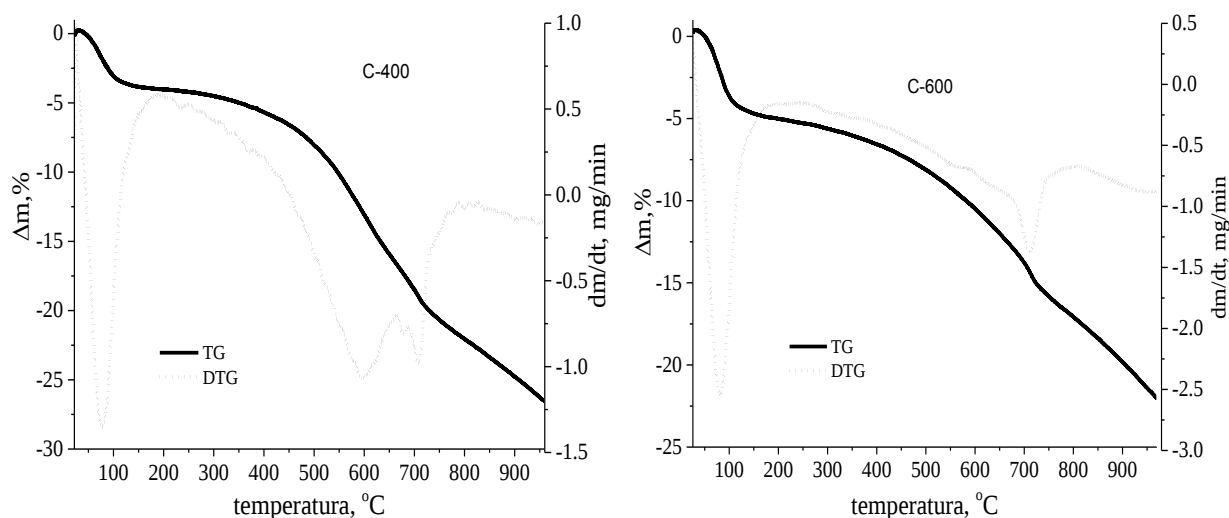


Fig. 3.5. Curbele termoanalitice (TG și DTG) a probelor C-400 și C-600 măsurate în atmosferă de azot, $\xi = 10$ °C/min, creuzet de platină.

Pentru a studia schimbările parametrilor de structură ale cărbunilor care s-au produs la tratarea termică au fost măsurate izotermele de adsorbție a azotului la 77 K, (Figura. 3.6). Toate izotermele au înel de histereză ireversibil în regiunea presiunilor joase, însă, odată cu ridicarea temperaturii de tratare, suprafața histerezei tinde să se micșoreze, Anexa A.1.5. Astfel de izoterme sunt caracteristice probelor de cărbune neactivate, care au micropori greu accesibili moleculelor de adsorbat care tind să deformeze rețeaua cărbunelui. Îngustarea suprafeței inelului de histereză se explică prin mărirea rigidității cărbunelui, ca consecință, volumul de gaz care nu se desoarbe la presiuni joase - scade.

Nu se observă o legătură (Tabelul 3.3) dintre temperatura de tratare a cărbunilor și parametrii de adsorbție ai lor, valorile suprafeței specifice și volumului porilor fluctuează, singurul parametru care proporțional se schimbă odată cu ridicarea temperaturii de tratare este energia de adsorbție, aceasta se explică prin rearanjarea rețelei carbonice la temperaturi ridicate ceea ce conduce la mărirea afinității adsorbantului față de azot.

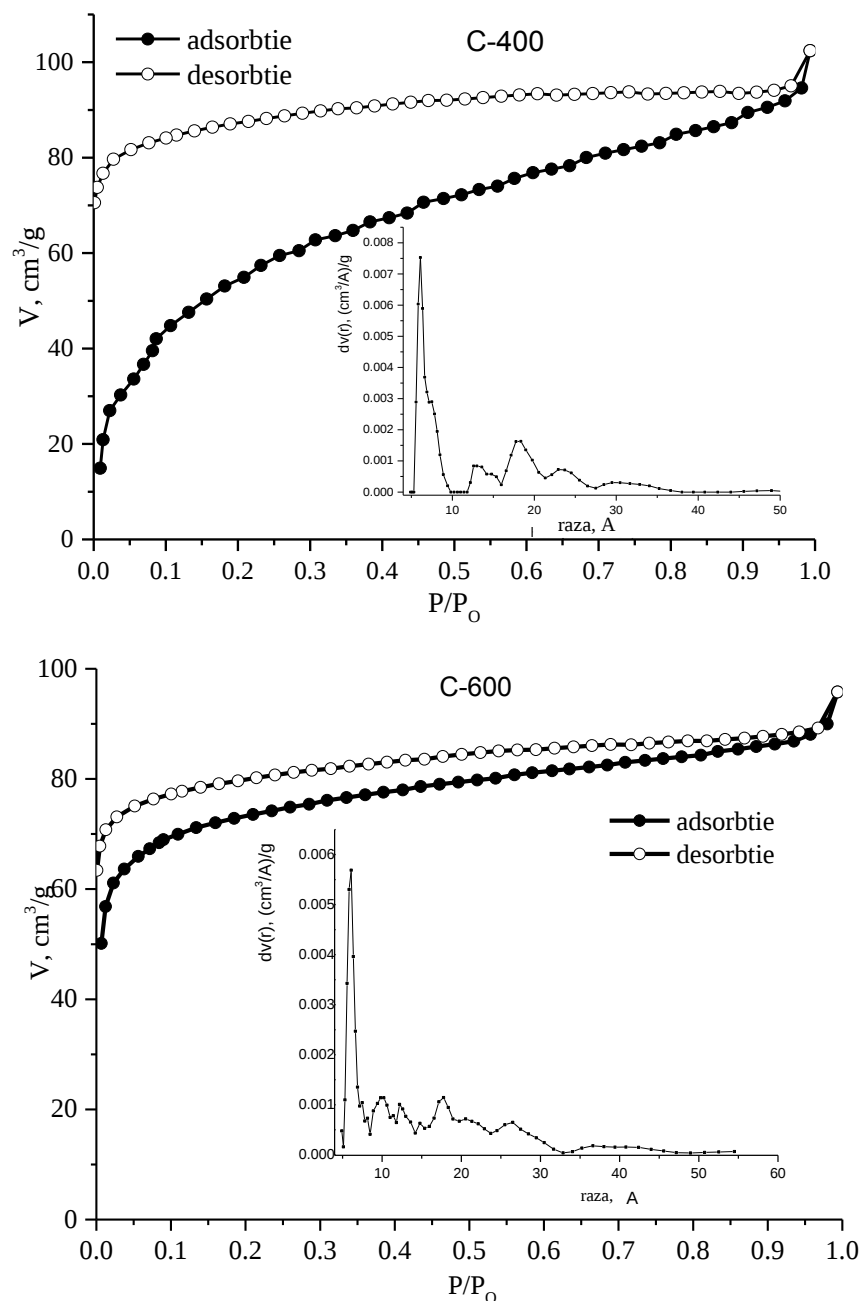


Fig. 3.6. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului la 77K și curbele de repartție a volumului porilor în funcție de rază (figurile interne) pe probele C-400 și C-600.

Curbele de repartție a volumului porilor în funcție de rază, Figura 3.6, pentru probele C-400 și C-600, indică o deplasare a maximurilor razelor mezoporilor spre valori mai mici - de la 13 până la 10 Å , totodată, în domeniul microporilor, valoarea maximului rămâne neschimbată. Aceasta confirmă o contractare a carcasei carbonice ca urmare a tratării termice.

Tabelul 3.3. Parametrii de adsorbție a carbonizatului obținut la diferite temperaturi

Proba	S_{BET} , m^2/g	V_s , cm^3/g	V_{mi} , cm^3/g	E_a , kJ/mol
C-400	202,5	0,158	0,051	6,61
C-550	316,2	0,188	0,137	11,61
C-600	215,7	0,148	0,100	12,82
C-700	143,3	0,100	0,061	13,77
C-800	190,0	0,156	0,079	14,55

Difracția razelor X pe cărbuni

După cum s-a indicat anterior, carbonizatul cojilor de nuci își schimbă printr-un salt conductibilitatea electrică într-un interval îngust de temperaturi. Un astfel de comportament poate fi explicat prin producerea unor reacții chimice, transformări de fază sau deplasări mecanice în structura cărbunelui. Fiecare din factorii menționați trebuie să ducă la schimbarea structurii materialului, prin urmare, făcând posibilă identificarea transformărilor produse, prin utilizarea metodelor fizico-chimice de analiză. Informație mai detaliată referitor la schimbările produse în structura cărbunelui la încălzire pot fi obținute utilizând difracția razelor X pe pulbere, Figura 3.7.

Difractogramele indică prezența a două benzi late cu valori maxime la 23° și 43° (2θ), caracteristice reflexiilor (002) și (100) în carbonul amorf [139], cărbunii având o structură turbostratică, cu grad scăzut de cristalinitate [140]. Datele din literatură [141, 142], corelează reflexiile (002) și (100) dimensiunilor în plan perpendicular (L_c) și de-a lungul straturilor de grafen (L_a), respectiv, a microcristaliților de grafit prezenți în structura cărbunelui.

Trei aspecte importante se conturează din analiza difractogramelor măsurate, astfel, odată cu ridicarea temperaturii observăm: a) creșterea monotonă a intensității și îngustarea benzii cu maximul la 43° ; b) îngustarea benzii cu maximul la 23° , fără o schimbare esențială a intensității; c) existența unui punct de inflexiune în regiunea 15° , schimbarea sensului curbei, urmărindu-se în intervalul de temperaturi 550-600 °C. Aceste observații ne permit să concluzionăm că cristaliții de grafit, care pot să se formeze la temperaturi joase (până la 400-600 °C) în cantități mici [143], suferă o contractare longitudinală, dar nu și perpendiculară a straturilor de grafen, efect datorat ruperii lanțurilor alifactice dintre inelele benzenice. Odată cu ridicarea temperaturii, crește gradul de cristalinitate a cărbunelui, totodată, carbonizatul rămânând oricum, preponderent, amorf.

Maximul caracteristic fazei cristaline la 29° se explică prin formarea în structura cărbunelui a carbonatului de calciu, care, fiind foarte sensibil la razele X, se identifică clar, chiar și aflându-se în microcantități, Anexa A.1.2.

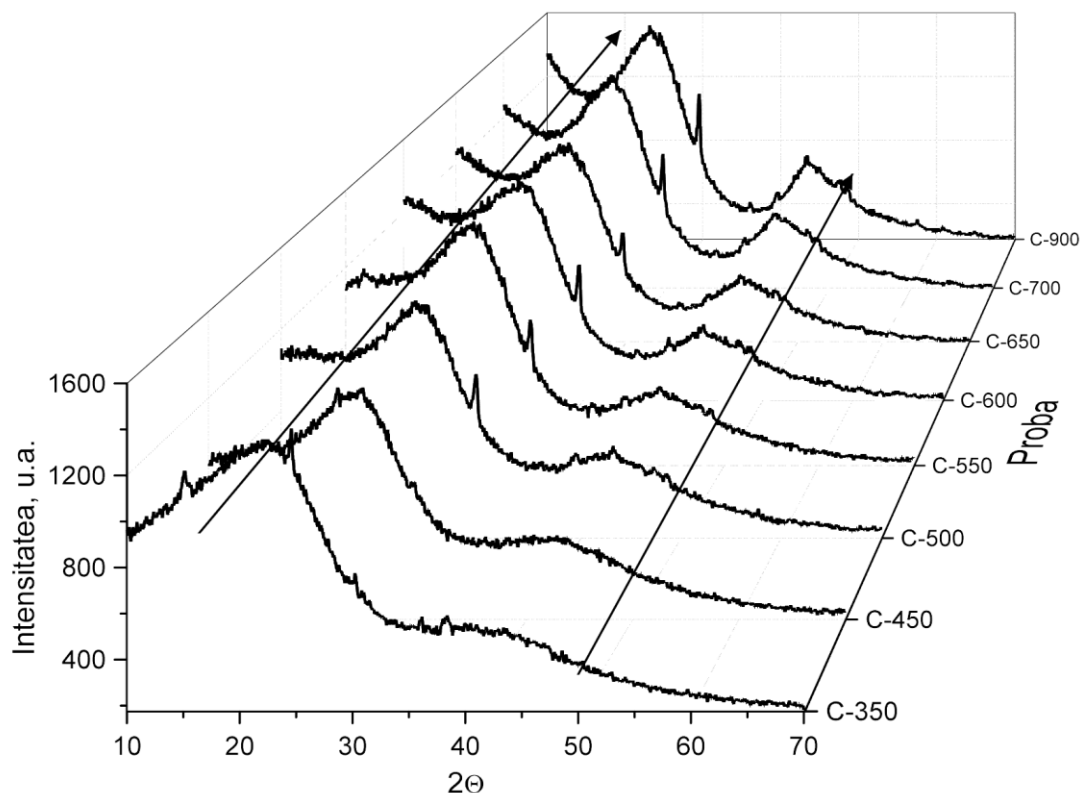


Fig. 3.7. Difrakția razelor X pe pulberi de cărbuni obținuți în intervalul 350-900 °C.

Mecanismul de încălzire a cărbunelui la tratare cu microunde

În Figura 3.8 sunt prezentate fotografiile particulelor de cărbune C-600 la tratare cu microunde. Particulele au fost aranjate astfel ca o parte din ele să fie în contact cu alte particule, altele dimpotrivă – să evite contactul. La tratare cu microunde zonele de contact a particulelor încep să scânteieze și devin incandescente, totodată particulele care nu contactează nu suferă nici o schimbare.

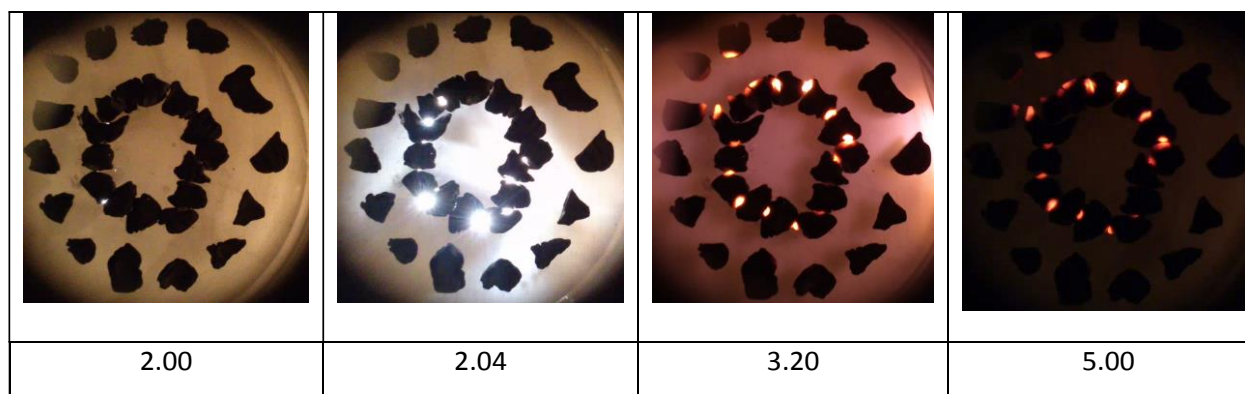


Fig. 3.8. Imaginile particulelor de cărbune C-600 la tratare cu microunde în intervalul de timp 2- 5 s de la începutul iradierii.

Experimentul a fost repetat pentru particule cu dimensiunile 2,00; 3,15 și 5,00 mm la un timp de tratare cu microunde de 5 minute efectul fiind de fiecare dată același - în lipsa contactului particulelor de cărbune, proba nu se încălzește.

Pentru a explica efectul observat a fost propus următorul mecanism de încălzire a cărbunelui la tratare cu microunde: sub acțiunea microundelor are loc polarizarea interfacială, Figura 3.9, procesul de polarizație însă nu duce direct la încălzirea cărbunilor, dar la apariția pe suprafața particulelor de cărbune a zonelor cu exces de sarcină, asemănător cu încărcarea unei plăci a condensatorului. Ca urmare, între particulele de cărbune are loc defalcarea electrică care duce la încălzirea locală a zonelor de contact, astfel, energia acumulată este transformată în căldură. Pentru ca aceasta să aibă loc trebuie să se respecte câteva cerințe: prezența electronilor mobili (rezistența electrică a cărbunelui trebuie să fie mai mică de 10^5 - $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$), capabili de a fi deplasați sub acțiunea microundelor și cărbunele trebuie să posede proprietate de condensator (să posede zone capabile de a acumula sarcini electrice separate printr-un material dielectric). În calitate de material dielectric poate fi aerul: s-a observat că la distanțe mici între particule, arcul electric de asemenea se formează sau oxizii de pe suprafața cărbunelui. Unii cercetători [21] de asemenea constată (empiric) o schimbare a capacității materialelor carbonice de a interacționa cu microundele în urma procesului de oxidare, explicând aceasta prin micșorarea mobilității electronilor din structura cărbunelui.

Odată cu micșorarea dimensiunilor particulelor, numărul de contacte între ele crește, astfel, cărbunele se încălzește mai rapid și mai uniform. Pentru particulele de dimensiuni mai mari se observă propagarea ariei de încălzire de la margine spre centru, astfel creându-se zone de supraîncălzire locală.

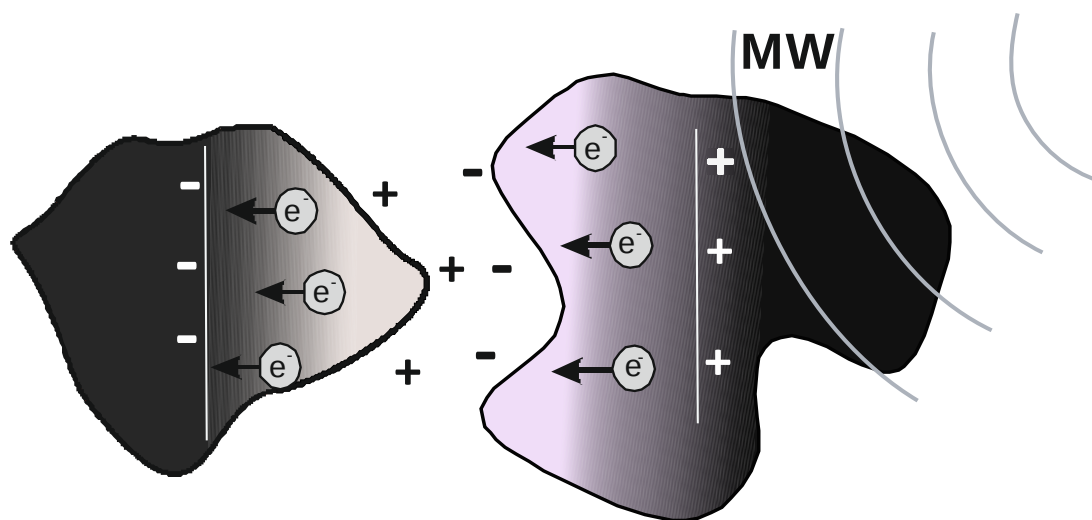


Fig. 3.9. Acumularea sarcinilor electrice pe suprafața particulelor de cărbune la tratare cu microunde

În favoarea ipotezei încălzirii ca urmare a descărcărilor electrice la interfața dintre particule, dar nu la mișcarea electronilor în interiorul particulelor a fost efectuat următorul experiment: a fost preparat din aceeași materie primă ca și în experimentele anterioare 10 g de cărbune tratat termic în cuptor electric la 800 °C, cărbunele a fost fracționat până la dimensiuni a particulelor de 20-30 mm. În continuare cărbunele a fost plasat în cuptorul cu microunde ($P= 850W$, $t= 300$ s) și măsurată temperatura - s-a observat o creștere rapidă a temperaturii până la 900 °C după 60s, după 5min temperatura s-a stabilizat în domeniul 950-960 °C. După răcire aceleași probe au fost amplasate pe o suprafață mai mare, astfel ca particulele de cărbune să nu contacteze, Figura 3.10, după 5 min de tratare cu microunde, cărbunele practic nu s-a încălzit, înregistrându-se valori a temperaturii de 50-60 °C. Doar câteva din particulele de cărbune erau incandescente, fiind analizate, s-a observat că toate aceste particule aveau fisuri, în jurul cărora și se observă incandescența.

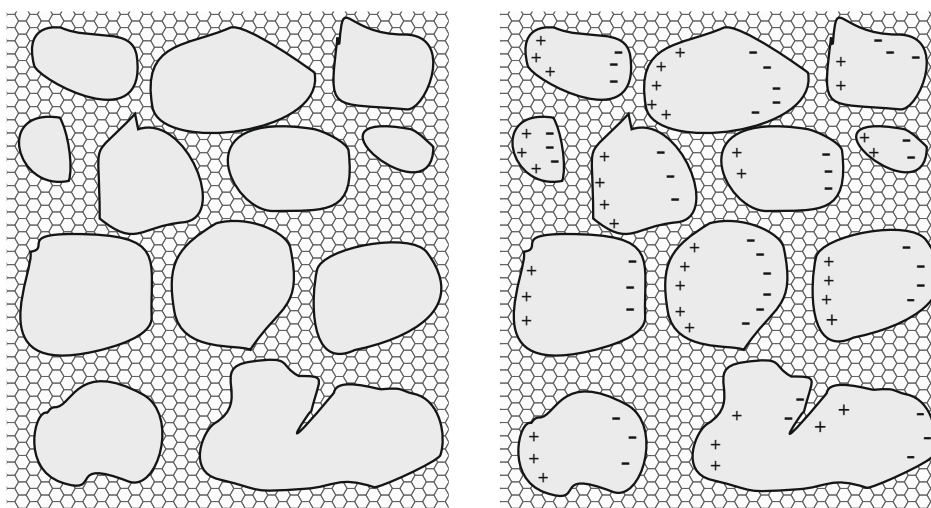


Fig. 3.10. Polarizarea interfacială.

Experimentul a fost repetat și pentru cărbunele cu dimensiunile particulelor de 2-3mm, rezultatul fiind similar - în lipsa contactului dintre particule cărbunele nu se încălzește. O altă dovadă experimentală a ipotezei este apariția arcului electric și formarea plasmiei. Dacă vom lua câteva particule de cărbune cu dimensiuni mai mari (20-30mm) și le vom trata cu microunde (particulele aflându-se în contact), atunci se obține arc electric continuu, acesta nu se observă pentru cantități mai mari de cărbune și particule mici sau când lipsește contactul între particule. Aceasta se explică prin aceea că particulele mai mari au o capacitate de acumulare a sarcinii mai mare, în plus, fiind mai puține, energia pe unitate de suprafață va fi de asemenea mai mare; toate

acestea duc la o densitate de sarcină și o diferență de potențial suficient pentru formarea și menținerea arcului electric.

Pentru a descrie factorii care influențează generarea de căldură de către microunde este comod de a folosi schema prezentată în Figura 3.11. Schema echivalentă constă din două rezistențe: R_c - rezistența electrică proprie a cărbunelui, R_i - rezistența dintre particule, o capacitate (C) care reprezintă capacitatea electrică a particulelor de cărbune și un generator de unde electromagnetice.

Cum s-a menționat anterior, ER a cărbunelui este suma ER internă și ER dintre particulele de cărbune. ER internă indică densitatea de electroni care sunt capabili de a transmite sarcina, cu alte cuvinte, numărul de electroni care pot fi deplasați la aplicarea unei diferențe de potențial. La rândul său, rezistența electrică dintre particule este proporțională cu numărul purtătorilor de sarcină care se pot deplasa de la o particulă la alta, formând un circuit al curentului electric. Translând schema propusă în domeniul materialelor carbonice, putem descrie procesul de încălzire al cărbunelui la tratare cu microunde în felul următor: sub acțiunea microundelor are loc polarizarea interfacială, Figura 3.10, 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.

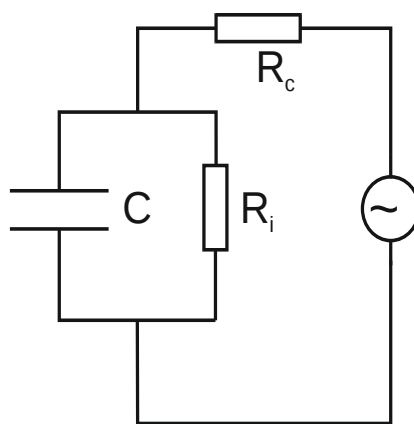


Fig. 3.11. Schema echivalentă a încălzirii cu microunde.

Factorii care determină dinamica încălzirii sunt: geometria și dimensiunile particulelor (capacitatea materialului de a acumula sarcina electrică), ER internă a materialului (capacitatea substanței de a genera electroni mobili sub acțiunea unui câmp electromagnetic), prezența stratului dielectric între zonele conductoare (ER 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 si regenerare a cărbunelui activ

Analiza termică și metodele care derivă din ea prezintă un instrument multifuncțional de studiu al 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.

Analiza termică a materiei prime

În Figura 3.12 (a,b) sunt prezentate curbele de pierdere a masei, măsurate în atmosferă de aer pentru materiile prime utilizate în studiu. Toate curbele au un profil asemănător indicând la un raport dintre cele trei componente de bază: celuloza, hemiceluloza și lignină, foarte apropiat.

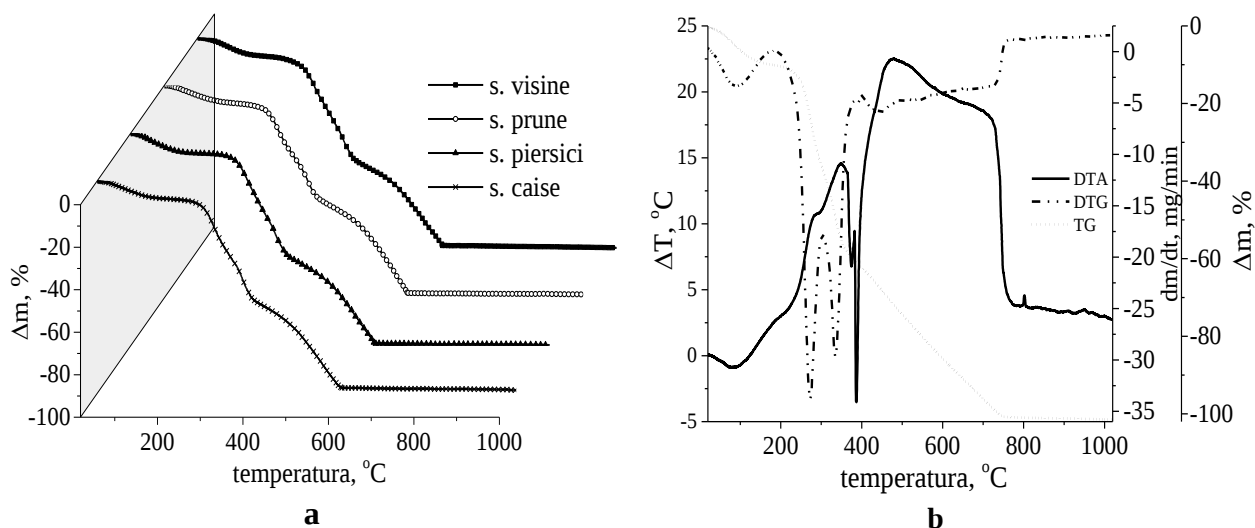


Fig. 3.12. Curbele termoanalitice ale materiilor prime vegetale: **a**- sâmburi de vișină, piersici, prune, caise; **b**- coji de nuci. Atmosferă dinamică de aer, $v(\text{aer}) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $\xi = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Conținutul de cenușă și umiditatea materiilor prime, calculate din curbele termoanalitice, sunt prezentate în Tabelul 3.4. După cum se observă, partea de masă a cenușii, pentru toate materialele este în jur de 1%, caracterizând materia primă ca fiind potrivită pentru obținerea cărbunilor activi atât în scopuri alimentare cât și medicinale.

Tabelul 3.4. Indicii de calitate ai materiei prime vegetale

Materia primă	Umiditate, %	Cenușă, %
Sâmburi de vișină	8,15	0,79
Sâmburi de piersici	8,17	1,02
Sâmburi de prune	9,55	0,67
Sâmburi de caise	8,41	0,88
Coji de nuci	8,63	0,76

Procesul de piroliză ale materiilor prime 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 3.13. 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 restructurare a compuşilor formați, conferindu-i o rigiditate sporită carbonizatului.

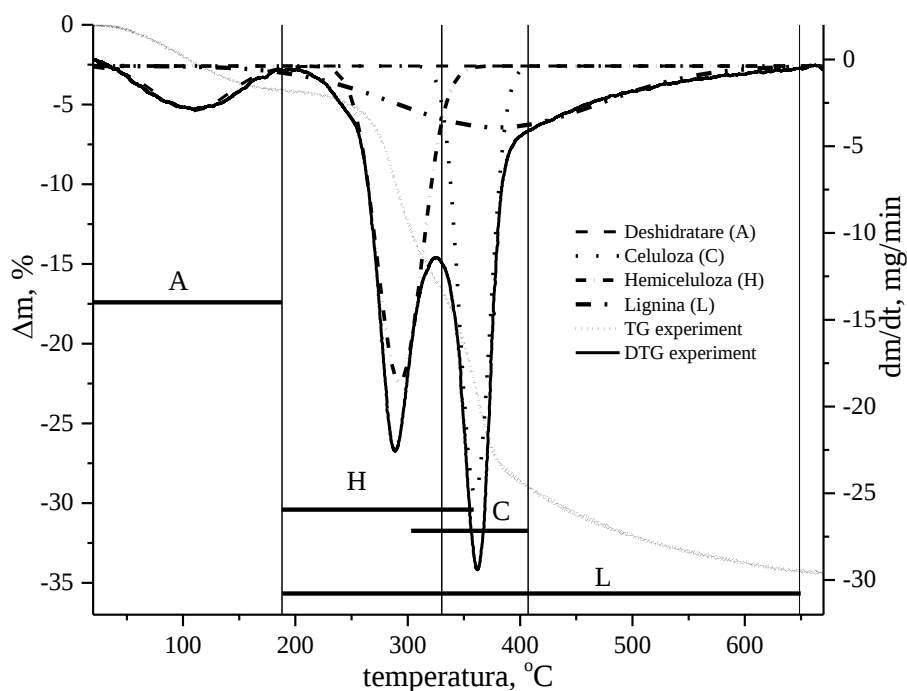


Fig. 3.13. Potrivirea funcțiilor de conversie care descriu procesele elementare de degradare termică a cojilor de nuci în atmosferă de azot.

Atmosfera în care are loc degradarea termică a biomasei are un rol major asupra proceselor care decurg, vitezei de descompunere și produselor finale, Figura 3.14. Până la 360 °C, cojile de nuci suferă un șir de transformări, aparent similare, Figura 3.14(b,c), atât în mediu neutru de azot, cât și în mediu oxidant de aer, după care, are loc combustia în aer și formarea carbonizatului în mediu neutru. Totuși sunt unele diferențe care se observă în domeniul temperaturilor moderate: viteza de descompunere în mediu oxidant este de $\approx 1,5$ ori mai mare, inversarea raportului intensităților maxim-urilor pe curbele DTG pentru hemiceluloză și celuloză, deplasarea temperaturii la care începe degradarea spre temperaturi mai ridicate în mediu neutru. Efectele termice înregistrate pe curbele DTA dezvăluie un comportament diferit al componentelor cojilor de nuci: până la 170 °C se observă în ambele cazuri un efect endoterm similar, cauzat de pierderea apei și substanțelor ușor volatile, atunci când în regiunea 300-430 °C, în atmosferă oxidantă, se observă picuri endoterme pronunțate, cauzate de volatilizarea produșilor de degradare, în special a hemicelulozei și

celulozei. La creșterea temperaturii, în mediu de aer, are loc combustia, însoțită de efecte exoterme. În mediu inert de azot, în intervalul 250-400 °C, se observă două maxime exoterme.

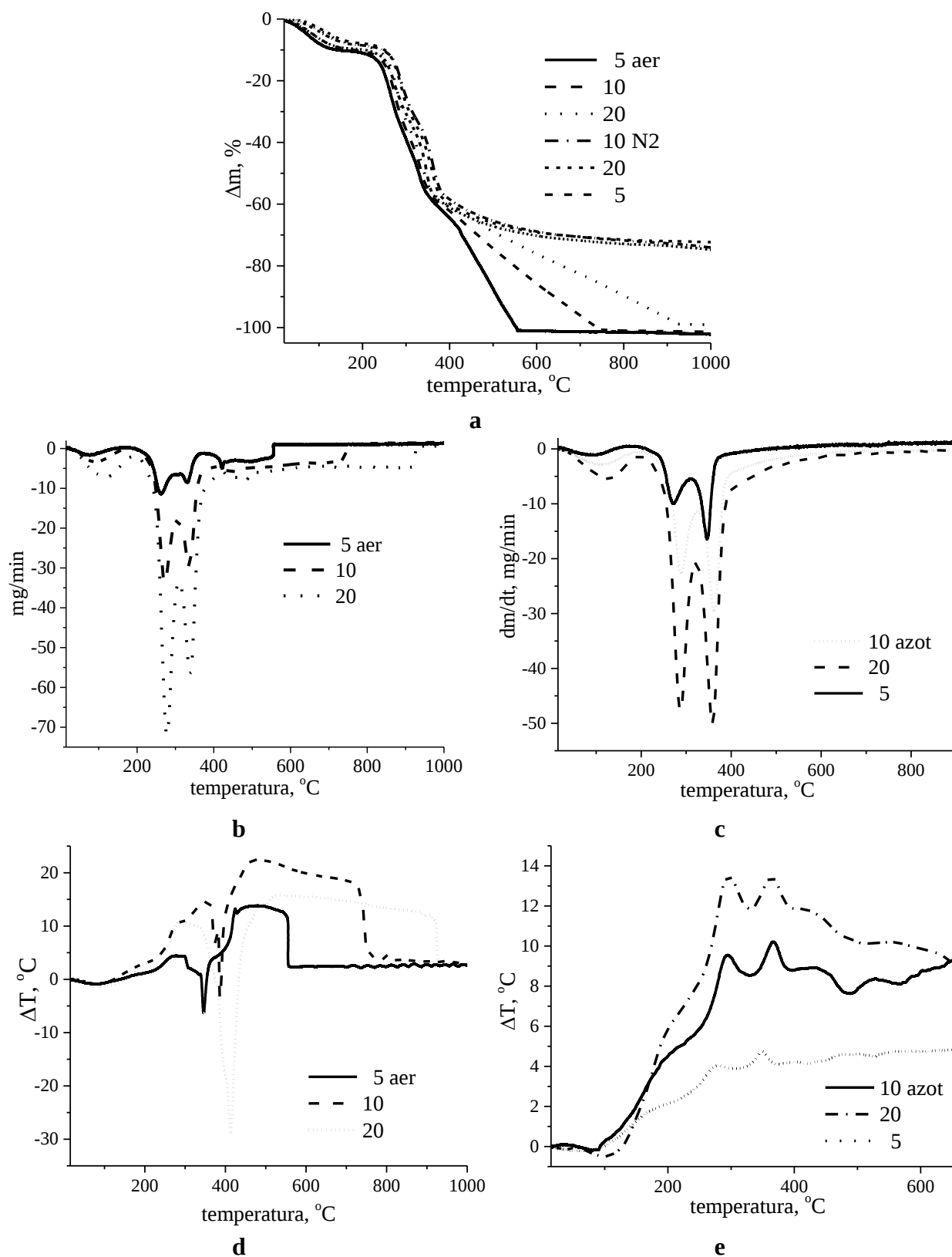


Fig. 3.14. Curbele TG (a), DTG (b,c) și DTA (d,e) a cojilor de nuci în atmosferă de aer și azot, măsurate la $\xi = 5, 10$ și 20 °C/min.

Un astfel de comportament se explică prin viteza de degradare mai mică, în mediu inert, ca urmare produșii de reacție nu reușesc să se volatilizeze și în mediul de reacție au loc un șir de condensări și restructurări, procesul devenind autoterm.

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 sporți. Analiza termică permite stabilirea temperaturilor la care începe interacțiunea agentului de activare cu materia primă, viteza de reacție și pierderile de masă la fiecare etapă [144, 145].

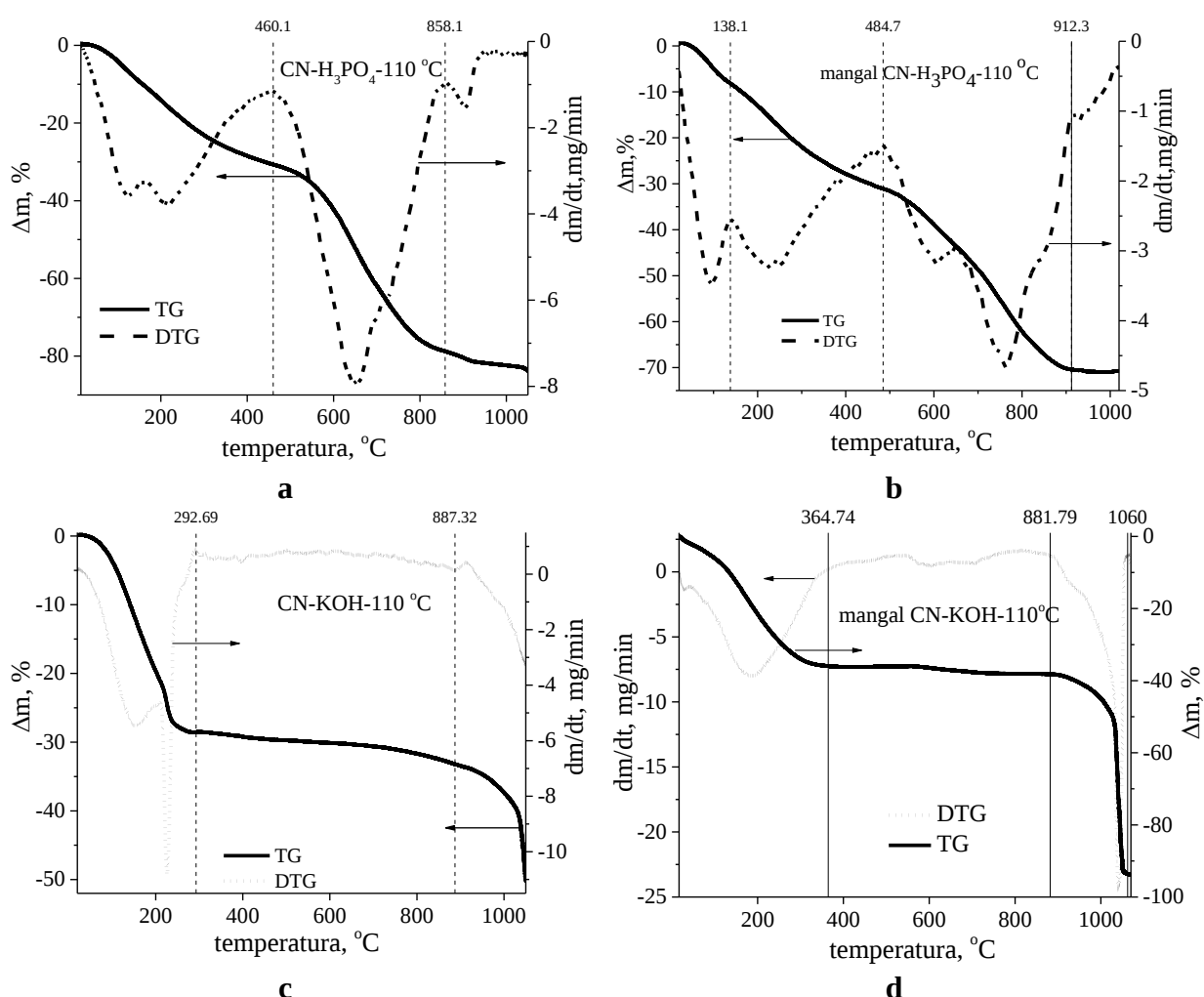


Fig. 3.15. Curbele TG-DTG: **a-** CN impregnate cu H₃PO₄ la 110 °C, **b-** mangal CN impregnat cu H₃PO₄ la 110 °C, **c-** CN impregnate cu KOH la 110 °C, **d-** mangal CN impregnat cu KOH la 110 °C măsurate la $\xi=10$ °C/min în atmosferă dinamică de azot.

În Figura 3.15 (a,c) sunt prezentate curbele TG și DTG pentru cojile de nuci impregnate cu acid fosforic și respectiv hidroxid de potasiu la 110 °C, în Figura 3.15 (b,d) sunt prezentate curbele

termoanalitice pentru mangalul obținut din coji de nuci impregnat cu acid fosforic și respectiv hidroxid de potasiu.

După cum se observă din Figura 3.15, atât agentul de activare, cât și gradul de carbonizare a materiei prime au un rol important în procesul de activare, indicând diferențe majore pe parcursul încălzirii.

Pentru cojile de nuci impregnate cu acid fosforic se constată o diferență remarcabilă privind pierderea de masă până la 500 °C, Figura 3.15 (a). Dacă pentru cojile intacte, până la această temperatură, procesul de piroliză practic se finisează 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 a vitezei de descompunere la 650 °C. Astfel, reieșind din analiza termică se poate constata că temperaturile cuprinse între 460-650 °C sunt cele mai favorabile 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 (polifosfat), care au rolul de a stabiliza rețeaua tridimensională a scheletului carbonic [146, 147].

Mangalul cojilor de nuci impregnat cu acid fosforic are un comportament similar cu cel a cojilor impregnate cu acid, Figura 3.15 (b). După cum se observă, 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 3.15 (c,d). Pot fi evidențiate 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 hidroxidul de potasiu 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 de 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 previne 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 după 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 experiențe, dat fiind faptul, că procesul este unul complex și nu se găsește în echilibru cinetic. Factorii care influențează randamentul sunt numeroși și interdependenți [148]: 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. Procesele sumare și temperaturile la care se produc sunt prezentate în Tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Etapele de activare a cărbunelui în prezență de acid fosforic și hidroxid de potasiu

	H₃PO₄	KOH
Coji de nuci	deshidratare [*] → activare	deshidratare → carbonizare → activare
	20-460 460-860	20-290 887-
Mangal coji de nuci	deshidratare [*] → activare	deshidratare → activare
	20-360 480-910	20-360 880-
[*] proces activat de prezența agentului chimic		

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

Scopul de bază al studiului cineticii proceselor eterogene se rezumă la predicția comportamentului termic al 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 [149], a proceselor de interacțiune a biomasei cu agenți de activare.

Cinetica reacției globale poate fi complet descrisă cunoscând tripleta cinetică: energia de activare, factorul pre-exponențial și modelul reacției [150]. Totodată, utilizarea ecuației Arrhenius în descrierea cineticii proceselor eterogene rămâne a fi controversată [150, 151]; 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 precum gradientul 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 [151–153].

În acest studiu s-a utilizat modelul de reacție Coats-Redfern, asumând că procesele studiate decurg după un ordin de reacție $n = 1$ [154]. Aceste supoziții au la bază aplicarea largă a modelului în studiul pirolizei biomasei, care oferă rezultate reproductibile și comparabile [155–158]. 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 [159]. Gradul de conversie pentru fiecare proces este prezentat în Figura 3.16.

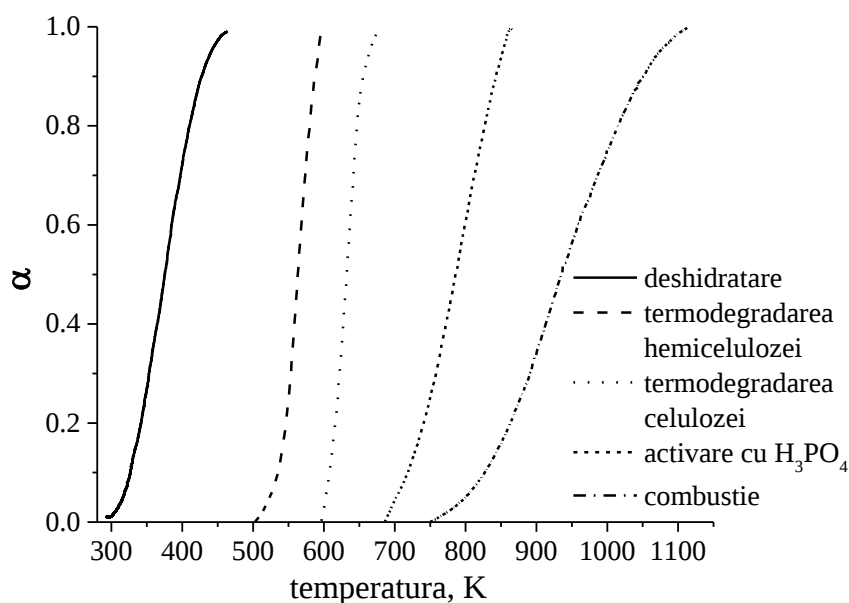


Fig. 3.16. Gradul de conversie al materiei prime în funcție de temperatură.

Liniașizarea ecuației Coats-Redfern în forma $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2] = f(1000/T)$ permite calculul parametrilor cinetici, aceștia fiind prezentați în Tabelul 3.6.

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 [160]. Interpretarea valorilor experimentale ale 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 [161]. 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 [161].

Tabelul 3.6. 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 H₃PO₄	750-1100	86,84	5115	0,993
Combustia CN	686-866	110,87	$3,39 \cdot 10^6$	0,996

Valorile experimentale obținute, Tabelul 3.6, indică direct la caracterul procesului care se produce: o energie de activare mică pentru procesul de deshidratare se datorează legăturilor, preponderent fizice ale 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 al 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 particulelor, reactivitatea variată a fiecărui component - o asemenea valoare a lui A obține un sens logic, dar și ar putea varia mult în alte condiții experimentale.

Rezultatele experimentale obținute sunt comparabile și apropiate de unele procese mai larg studiate în literatura de specialitate precum piroliza, combustia și deshidratarea [149, 155, 162–

165], totodată nu s-au găsit careva date ce descriu cinetica activării cu acid fosforic a cojilor de nuci.

3.3 Sinteza cărbunilor activi prin 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 după care s-a efectuat sinteza cărbunilor activi este prezentată în Figura 3.17. Rezultatele preliminare obținute au stat la baza optimizării ulterioare ale 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 nefiind aplicate.

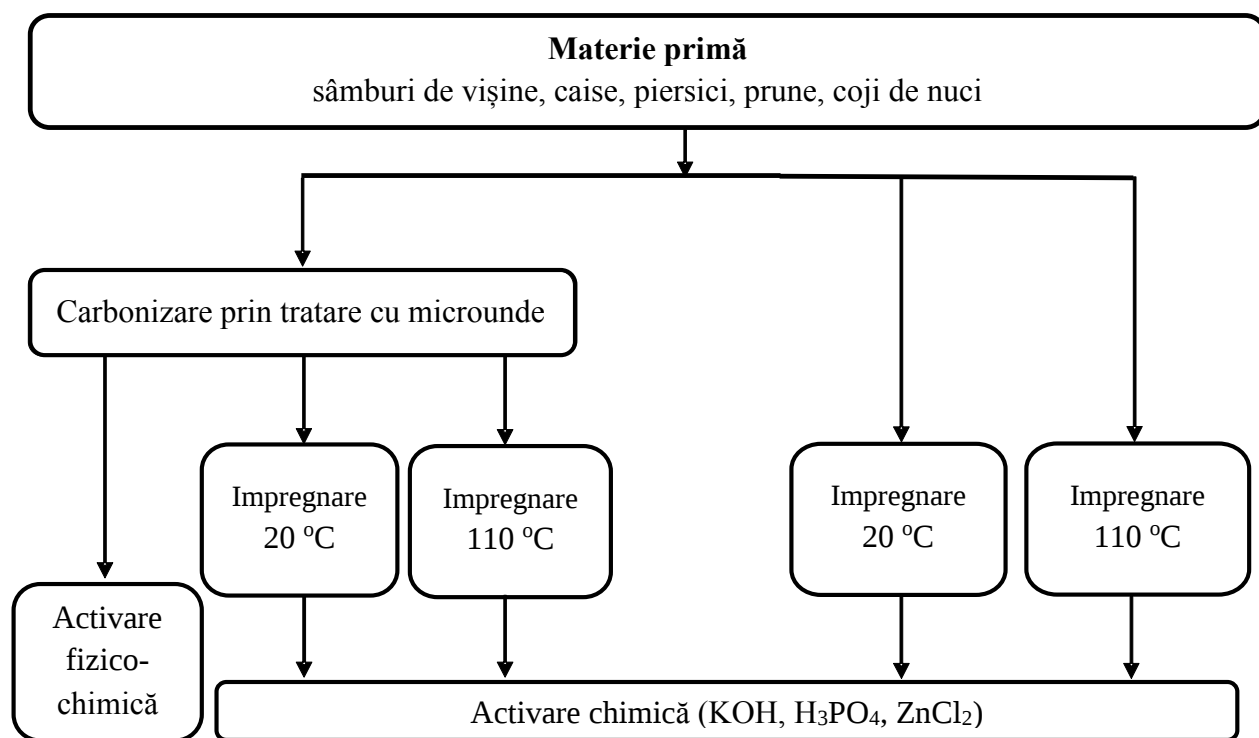


Fig. 3.17. Schema de sinteză a cărbunilor activi.

Obținerea cărbunilor activi prin metoda fizico-chimică de activare

Conform schemei prezentate în Figura 3.17, activarea fizico-chimică presupune carbonizarea materiei prime și tratarea ulterioară cu agenți de activare. După cum s-a menționat în capitolul 1, acest procedeu nu a căpătat o răspândire largă, comparativ cu metoda chimică, vorbind în contextul tratării cu microunde. De fapt, toate studiile la moment presupun o metodă mixtă între metoda clasică de încălzire și cea cu microunde, aceasta presupune utilizarea surselor tradiționale de încălzire pentru a carboniza materia primă și tot ele aplicându-se la generarea vaporilor de apă, doar la etapa de activare implicându-se tratarea cu microunde. Desigur că o asemenea abordare are dreptul de a fi aplicată, doar că, când accentul se pune pe căutarea metodelor noi și utilizarea eficientă a resurselor energetice, obiectivele propuse se dispersează prin camuflarea rezultatelor obținute. Problema majoră, puțin accentuată în literatură, se reduce la premisa că materia primă este un material care slab absoarbe microundele sau, mai bine zis, le absoarbe doar până pierde moleculele polare flexibile, preponderent de apă; odată cu aceasta, capacitatea de a interacționa cu microundele se reduce brusc, neatingându-se temperaturi de 350-400 °C, la care se inițiază procesele autoterme și mai sus de care se produce carbonizarea și activarea.

Reieșind din experiența contradictorie ale rezultatelor științifice din domeniu s-a propus de a elabora și realiza un procedeu care ar elimina neajunsurile menționate. Astfel a fost confecționat un reactor care întrunește cerințele de obținere a cărbunilor activi doar prin tratare cu microunde, evitându-se utilizarea încălzitoarelor electrice, Figura 2.5. Totodată delimitarea în două etape devine una convențională, deoarece toate procesele decurg continuu în același reactor, variindu-se doar regimul de putere al microundelor.

La prima etapă s-au studiat condițiile de carbonizare ale cojilor de nuci la tratare cu microunde. Rezultatele obținute, prezentate în Tabelul 3.7, relevă efectul temperaturii și timpului de tratare asupra randamentului carbonizatului.

Tabelul 3.7. Condițiile de obținere a mangalului din coji de nuci, P= 1000W

Nr. exp.	masa CN, g	timpul de tratare, minute	temperatura *, °C	η, %
1	50,18	20	550	28,91
2	48,47			24,00
3	51,83			24,68
4	52,37			24,77
5	60,71	15	400	32,80
6	60,40		350	43,91
7	56,70		350	39,24

* - temperatura maximă fixată pe parcursul procesului de tratare

Creșterea masei materiei prime de la 50 la 60 g, duce la micșorarea temperaturii maxime atinse, ca rezultat, crește randamentul carbonizatului, aceasta indicând o descompunere incompletă a cojilor de nuci. Efectul devine mai pronunțat odată cu micșorarea timpului de tratare cu microunde. Rezultatele obținute, permit stabilirea condițiilor optime de carbonizare în condiții de laborator: timpul de tratare - 20 minute și masa maximă a materiei prime fiind de 50 g.

Utilizând condițiile optime obținute, au fost realizate studii care relevă influența materiei prime, dar și a metodei prin tratare cu microunde și a celei tradiționale, Tabelul 3.8. În ambele cazuri reactoarele au fost încărcate la volum maxim posibil, pentru a nu subestima careva metodă. 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 decurgerii procesului de carbonizare se reduce de la o oră până la 20 minute.

Tabelul 3.8. Condițiile de mangalizare a materiilor prime studiate

Materie prima	masa, g	Condiții de mangalizare	η , %	Consum de energie, kW·h/kg
Mangalizare în cuptor cu microunde				
Sâmburi caise	60	t=15min P=1000W	36,30	4,17
			32,80	5,55
Sâmburi piersici		t=20min P=1000W	26,83	5,55
Coji de nuci			28,90	5,55
Mangalizare în cuptor electric				
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

Activarea fizico-chimică cu aer nu a căpătat o răspândire largă datorită reacției puternic exoterme dintre carbon și oxigen, ca rezultat, procesul de activare devine greu controlabil [11]:



Aceasta este valabil pentru metodele clasice de încălzire, care prezintă o inerție mare a încălzirii și o modalitate de a interveni operativ în procesul de activare practic lipsește. Unul dintre avantajele încălzirii cu microunde este lipsa inerției la transmiterea căldurii, ca rezultat, dirijarea procesului se efectuează mult mai fin. Reieșind din aceste considerente, au fost efectuate unele încercări de a utiliza oxigenul din aer ca agent de activare. Parametrii de structură și condițiile la care s-au efectuat experimentele sunt prezentate în Tabelul 3.9. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pe CA sunt prezentate în Anexa A.1.6. Forma izotermelor, dar și parametrii de structură indică că CA obținuți la activare cu aer au proprietăți care nu satisfac exigențele impuse

în procesele de adsorbție. Inelul de histereză, care nu se închide nici la presiuni mici a presiunii, indică o structură flexibilă a carcasei carbonice, care suferă deformări mecanice în procesul de adsorbție și duce la formarea capcanelor pentru moleculele de azot și ca consecință, incapacitatea lor de a părăsi porii în care au fost adsorbite [166].

Tabelul 3.9. Parametrii de structură și condițiile de obținere a CA la activare cu aer

Proba	m _{mangal} , g	t, min	T ^{**} , °C	v ^{***} aer, cm ³ /min	η, %	S _{BET} , m ² /g	V _s , cm ³ /g
M [*]	-	-	-	-	-	143,6	0,092
CA-M1	25,0	15	450	240	91,0	245,0	0,100
CA-M2	25,0	15	400	550	86,4	228,0	0,150
CA-M3	10,0	15	500	760	75,0	245,0	0,130
CA-M4	10,0	20	500	760	65,0	-	-

* - mangal din sâmburi de caise, ** - P(MW)= 850W, *** - viteza fluxului de aer.

Cu toate că condițiile configurate la activare au permis obținerea CA cu un randament în scădere treptat, ceea ce indică o reacție mai progresivă, aceasta nu a dus la o schimbare esențială a parametrilor CA, indicând că interacțiunea dintre moleculele de oxigen și atomii de carbon s-a produs doar la interfața particulelor, nefiind afectat volumul interior al porilor. În ciuda acestui fapt nu este cazul de a renunța definitiv la studiul acestui procedeu foarte econom (temperatura la care are loc activarea este de 450-600 °C, comparativ cu 850-1000 °C în cazul activării cu vapori de apă). Parametrii procesului care pot fi modificați în vederea obținerii unui efect pozitiv ar fi: micșorarea fracției particulelor de mangal, alegerea unui raport oxigen/azot mai mic, alegerea timpului și temperaturii de activare optime.

Activarea fizico-chimică cu vapori de apă a permis obținerea CA cu parametri de structură medii, Tabelul 3.10. CA prezintă o structură poroasă mixtă, preponderent mezoporoasă. Repartiția volumului porilor după rază, Anexa A.1.7 (b), indică o similitudine în distribuția porilor în domeniul microporilor pentru ambele materii prime. Pentru CA obținuți din CN se constată prezența unui maxim și la 20 Å, apariția căruia se explică prin reactivitatea mai sporită a CN comparativ cu carbonizatul, dar și prin procesele diferite care decurg la etapa inițială de activare.

Tabelul 3.10. Parametrii de structură și condițiile de obținere a CA la activare cu vapori de apă

CA	materia prima	V(H ₂ O), ml	Putere microunde, W	Timp activare, min	η, %	S _{BET} , m ² /g	V _s , cm ³ /g	V _{mi} , %
CA-1H	coji de nuci	200	1000	20	15,7	682,4	0,514	38,1
CA-2H	mangal coji de nuci	200	1000	20	9,6*	473,0	0,457	26,0

* - include pierderile de masă la carbonizare

Obținerea cărbunilor activi prin activare chimică

Aplicarea metodei chimice de activare permite un control fin al parametrilor de structură a CA. Cum arată studiul literaturii, Tabelul 1.1, anume metoda chimică în combinație cu tratarea cu microunde permite de a obține CA cu proprietăți de structură sporiți. Luând în considerare numărul mare de variabile care influențează proprietățile CA este nevoie de a îngusta domeniul de căutare a condițiilor optime. Un instrument eficient în acest sens este optimizarea matematică a experimentului, care, la rândul său, furnizează valori obiective când sunt alese corect parametrii operaționali a experimentului.

Aici trebuie menționat că chiar studiate și cunoscute condițiile termice la care se produc procesele de activare, utilizarea directă ale lor, în cazul tratării cu microunde este limitată, în contextul celor discutate aici. Explicația vine din comportamentul diferit al materialelor în câmp cu microunde: la tratarea directă dinamica de încălzire și pragul maxim de temperatură pe care o poate atinge substanța sunt funcții de natura acestei substanțe. Deoarece proprietățile electrice și dielectrice (anume ele fiind responsabile de generarea căldurii) a materialului, ca regulă, suferă modificări la încălzire, aceasta duce ca viteza de încălzire să varieze pe parcursul tratării cu microunde. Aceste două dezavantaje esențiale: variația dinamicii de încălzire și existența unui prag maxim de temperatură pentru fiecare material, frânează mult implementarea metodelor cu utilizarea microundelor la nivel industrial, cerând un echipament specific. Un astfel de dispozitiv industrial ar avea un domeniu îngust de utilizare, nu doar ca proces, dar și ca cantitatea cu care operează, fiecare linie tehnologică având nevoie de o proiectare individuală. De aici reiese un domeniu potențial de utilizare al microundelor, care ar concura cu metodele tradiționale de încălzire: procese tehnologice continue de înaltă eficacitate cu utilizarea substanțelor care interacționează cu microundele.

Astfel, procesul de obținere a CA prin tratare cu microunde a materiei prime impregnate cu agenți de activare se optimizează nu prin variația temperaturii, dar a puterii microundelor, parametrii nefiind legați între ei printr-o proporționalitate liniară.

Obținerea cărbunilor activi din coji de nuci la activare cu clorură de zinc

Clorura de zinc pe larg se aplică la obținerea CA prin metoda chimică de activare în pofida recomandărilor care țin de limitarea conținutului de metale în structura CA. Factorul decisiv în favoarea utilizării clorurii de zinc este temperatura joasă la care decurge procesul (400-500 °C) [167, 168], dar și formarea grupărilor funcționale acide pe suprafața CA [169].

În Tabelul 3.11 sunt prezentați parametrii de structură și condițiile de obținere a cărbunilor activi obținuți din coji de nuci prin activare cu clorură de zinc. Parametrul decisiv s-a dovedit a fi

temperatura la care a avut loc impregnarea. Pentru raporturile materie primă/agent de activare studiate, creșterea suprafeței specifice ale probelor impregnate la 110 °C este de 30 %, în raport cu cele impregnate la 20 °C, în același timp, randamentul variind cu maxim 5%. Aceeași tendință se constată și pentru volumul total al porilor, după cum se observă din Tabelul 3.11: mărirea temperaturii de impregnare de la 20 °C la 110 °C contribuie la o creștere de 30% al volumului porilor. Un alt aspect important, care se conturează, este tipul porilor care se formează în dependență de metoda de impregnare, Anexa A.1.8. Forma inelului de histereză indică formarea porilor largi în cazul CA obținuți la impregnare la 20 °C și a mezoporilor pentru cei obținuți la 110 °C. Aceasta se explică prin repartizarea mai uniformă a soluției de clorură de zinc la temperaturi ridicate și formarea unei structuri a CA mai omogene. În cazul impregnării la temperaturi joase agentul de activare se distribuie la interfața particulelor materiei prime, aceasta, la rândul său, duce la interacțiunea preponderent pe suprafață și formarea macroporilor. Reieșind din aceste observații se recomandă ca în cazul impregnărilor la temperaturi joase să se aleagă o fracție a materiei prime cât de mică posibilă sau/și folosirea unui volum de soluție de clorură de zinc mai mare, în raport cu materia primă, pentru o difuzie mai bună în interiorul particulelor; o intensificare a procesului de impregnare va fi favorizată și de agitarea amestecului.

Tabelul 3.11. Parametrii de structură și condițiile de obținere a cărbunilor activi din coji de nuci la activare cu clorură de zinc

Proba	Raport de masă MP/ZnCl ₂	ω(ZnCl ₂), %	Timp de contact/ temperatura, ore/°C	condiții de activare	Randament, %	S _{BET} , m ² /g	V _s , cm ³ /g
CN-1Z	1:2	52,5	24/20	P=700W t=5min	36,6	504,5	0,376
CN-2Z			24/110		41,3	690,4	0,501
CN-3Z	1:4		24/20		42,8	480,7	0,400
CN-4Z			24/110		40,21	683,4	0,581

Mecanismul de interacțiune al clorurii de zinc este foarte slab reflectat în literatură. Studiile în această direcție arată că clorura de zinc nu este doar un puternic agent de deshidratare, dar promovează reacții de polimerizare dintre inelele aromatice a ligninei, ceea ce contribuie la o pierdere de masă mai redusă în timpul activării, ca urmare, aceasta duce la un randament mai mare a produsului final. Aceste interacțiuni au loc la etapa inițială de activare, la temperaturi până la 400 °C. Efectul clorurii de zinc asupra materialelor carbonice la temperaturi mai ridicate nu este detaliat studiat.

Obținerea cărbunilor activi prin tratare cu acid fosforic

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

În Tabelul 3.12 sunt prezentate condițiile de obținere și parametrii de structură a CA obținuți prin impregnarea cu acid fosforic a CN la temperatura camerei timp de 4 ore la diferit raport acid fosforic/CN. 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.

Tabelul 3.12. Parametrii de structură și condițiile de obținere a cărbunilor activi din coji de nuci la activare cu acid fosforic (P= 600W, t= 15 min)

Raport masă CN/ volum AA	CA	Masa CN, g	Volumul H ₃ PO ₄ , ml	Etapă 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= 4ore C(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

Rezultatele obținute indică că raportul de masă/volum 1:2 permite obținerea CA cu parametri mai sporiți, toți cărbunii fiind preponderent mezoporoși, ce reiese din forma izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului, Anexa A.1.9. 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 indicând la un efect mai pronunțat a condițiilor de activare, comparativ cu factorul de masă.

Următoarea etapă a studiului a fost determinarea efectelor de pretratare și masei materiei prime asupra randamentului și proprietăților de structură a CA. Datele obținute, Tabelul 3.13, indică explicit că modul de impregnare al materiei prime, are un rol esențial asupra parametrilor CA, totodată neevidențiindu-se o diferență în randament. Pentru mase de 5-10 g randamentul este în jur de 40 %, crescând odată cu mărirea masei materiei prime. Aceste observații, împreună cu scăderea suprafeței specifice și volumului odată cu creșterea masei materiei prime, indică asupra faptului că activarea nu a decurs complet și este nevoie de a mări timpul de tratare cu microunde.

Pe de altă parte, un randament apropiat pentru mase de 5-7-10 g indică că condițiile alese pentru activare sunt optime.

Analizând factorul provenienței biologice al materiilor prime utilizate, constatăm o similitudine în comportamentul lor la activare, atât ca randament, cât și ca parametri de structură ai CA obținut.

Figura 3.18 relevă influența masei cojilor de nuci asupra procesului de activare, în cazul cojilor impregnate la 110 °C, se constată un maxim pentru masa de 10 g, după care are loc o scădere uniformă a parametrilor de structură, în timp ce randamentul liniar crește.

Tabelul 3.13. Parametrii de structură și condițiile de obținere a cărbunilor activi din materie primă vegetală la activare cu acid fosforic, (P= 700W, t= 5 min)

CA	Materia Prima	Masa MP	Etapa preparativa	η , %	S_{BET} , m ² /g	$V_s(N_2)$, cm ³ /g	$V_s(C_6H_6)$, cm ³ /g
CA-1B	Coji de nuci	5,01	C(H ₃ PO ₄) = 70% Raport MP/AA=1/2 Temperatura de contact= 110 °C	38,7	1010,7	0,877	0,836
CA-2B		7,50		37,3	1153,9	0,989	0,989
CA-3B		10,01		39,3	1223,1	1,003	0,977
CA-1C		20,00		47,1	931,9	0,733	0,736
CA-2C		30,00		54,1	448,9	0,345	0,495
CA-3C	Sâmburi prune	7,00	Timp de contact=24h	39,6	1295,1	1,151	1,054
CA-4B		5,03		39,2	1147,2	0,890	0,813
CA-5B		7,47		41,8	1222,6	1,027	1,008
CA-6B	Sâmburi vișină	10,02	Timp de contact=24h	41,3	1149,7	0,835	0,877
CA-7B		5,08		31,7	1156,1	0,951	0,869
CA-8B		7,52		34,6	1024,1	0,934	0,893
CA-9B		10,08		39,2	854,7	0,731	0,777
CAN-6D	Coji de nuci	20,10	C(H ₃ PO ₄) = 70% Raport MP/AA=1/2 Temperatura de contact= 20 °C	42,3	475,2	0,371	0,374
CAN-7D		15,00	Timp de contact=24h	45,9	522,6	0,409	0,482

Izotermele de adsorbție-desorbție, din care au fost calculați parametri de structură a CA, sunt prezentate în Anexa A.1.10. Toate izotermele au inele de histereză ceea ce indică la o structură mezoporoasă a cărbunilor activi obținuți.

Pentru a studia influența gradului de carbonizare al materiei prime, dar și a compara acțiunea acidului fosforic și clorurii de zinc, au fost obținuți o serie de CA din coji de nuci și carbonizatul lor în condiții similare, Tabelul 3.14. Comparând rezultatele obținute se constată următoarele legități: acidul fosforic permite obținerea CA cu un randament mai mare cu 2% indiferent de materia primă; în cazul utilizării cojilor de nuci, suprafața specifică este cu 44% mai mare la

activare cu acid fosforic; clorura de zinc are o reactivitate mai mare în cazul utilizării carbonizatului, astfel, suprafața specifică a CA obținut este cu 52% mai mare comparativ cu cărbunele obținut prin activare cu acid fosforic.

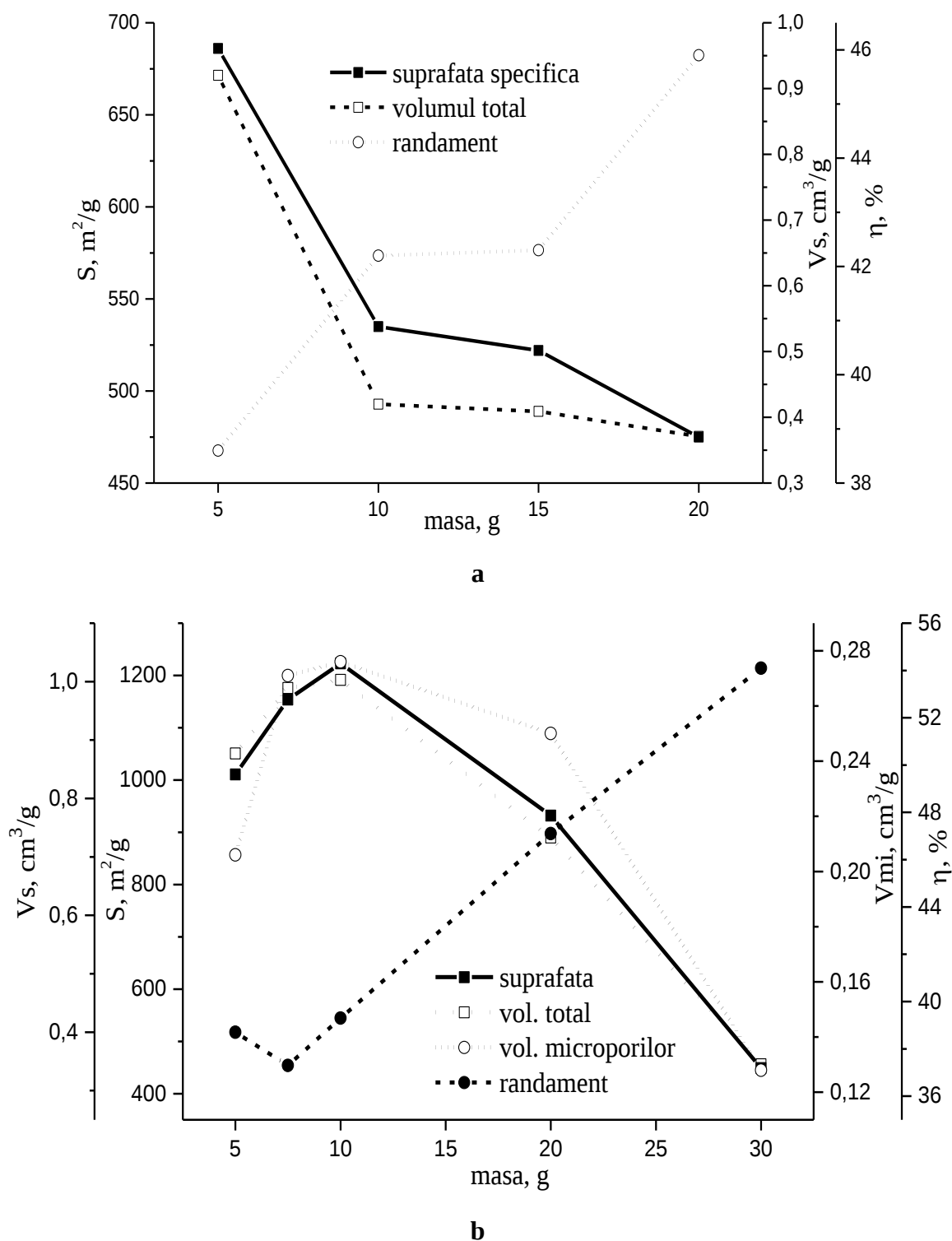


Fig. 3.18. Influența masei cojilor de nuci asupra procesului de activare a CA obținut prin impregnare cu acid fosforic la **a**- 20 °C și **b**- 110 °C.

Aceeași legitate se obține și pentru volumul total al porilor - acidul fosforic formează o rețea a porilor mai dezvoltată la interacțiunea cu cojile de nuci, totodată clorura de zinc este mai eficientă în cazul când materia primă este carbonizată. Materia primă utilizată are o influență pronunțată asupra tipului de CA - dacă activarea cojilor de nuci duce la formarea cărbunilor mezoporoși, atunci izotermele de adsorbție ale azotului sunt de tipul IV, pe când din mangal se obțin CA microporoși (izoterme de tipul I) indiferent de agentul de activare, Anexa A.1.12. Aceasta se explică prin reactivitatea scăzută a carbonizatului și păstrarea într-o măsură mai mare a structurii inițiale a lemnului.

Tabelul 3.14. Condițiile de sinteză și parametrii de structură a cărbunilor activi
(P= 700W, t= 5min)

CA	Materia Prima	Agent activare	C AA, %	Timp/temperatura de contact, ore/°C	η , %	η_s , %	S_{BET} , m ² /g	V_s , cm ³ /g
CAN-1A	Coji de nuci	H ₃ PO ₄	70	Raport MP/Agent activare=1/2 Temperatura de contact= 110 Timp de contact=24h	34,8	34,8	1290,9	1,096
CAN-2A	Coji de nuci	ZnCl ₂	52,5		32,9	32,9	724,5	0,515
CAN-3A	Mangal CN	H ₃ PO ₄	70		87,7	25,3	190,6	0,093
CAN-4A	Mangal CN	ZnCl ₂	52,5		79,6	23,0	395,8	0,181

Cum s-a arătat anterior, impregnarea materiei prime la 110 °C contribuie la obținerea CA cu o suprafață specifică dezvoltată, dar aceasta duce și la cheltuieli suplimentare. De aceea, s-a propus ca scop de a studia posibilitatea eficientizării parametrilor CA, micșorând totodată temperatura de impregnare. Factorii studiați au fost: activarea cu microunde în regim treptat și agitarea cu ultrasunet al amestecului la etapa de impregnare.

Ridicarea treptată a puterii microundelor trebuie să ducă la o încălzire uniformă și lentă la etapa inițială de activare, ceea ce și a fost observat, Tabelul 3.15. Aceasta duce la pierderi mai mici a agentului de activare prin volatilizare, lucru inevitabil în cazul încălzirii rapide. Rezultatele obținute indică o creștere substanțială a parametrilor de adsorbție a CA în raport cu CA de referință (CA-RC), care a fost obținut prin activare la putere maximă, regimul de putere fiind constant. Cea mai semnificativă creștere a suprafeței specifice se constată pentru proba CA-6C, care are o suprafață de două ori mai mare, totodată se atestă și scăderea randamentului de obținere a CA, 25,0 % în raport cu 46,0% pentru proba de referință. Chiar și o pretratare de scurtă durată la putere minimă, proba CA-4C, duce la o creștere de 20 % a suprafeței specifice, totodată reducându-se

energia consumată la activare, timpul de activare fiind același. Forma izotermelor de adsorbție ale azotului, Anexa A.1.11, denotă o structură mezoporoasă pentru toți cărbunii obținuți.

Tabelul 3.15. Condițiile de sinteză și parametrii de structură a cărbunilor activați cu acid fosforic

CA	Etapa preparativă	Condiții de activare		η , %	S_{BET} , m ² /g	V_s , cm ³ /g	$V_s(C_6H_6)$, cm ³ /g
		Putere(W)/timp(minute)	T, °C				
CA-4C	CN, masa=5,00g, Agent activare- H ₃ PO ₄ $\omega(H_3PO_4)=70\%$ Temperatura de contact= 20 °C Timp de contact= 0 min	100/5 700/5	125 590	43,7	449,6	0,604	0,715
CA-5C		300/5 700/5	405 570	42,3	589,4	0,610	0,640
CA-6C		100/2,5 300/2,5 700/5	115 300 570	25,00	717,0	0,729	0,660
CA-RC		700/10	520	46,0	366,8	0,443	0,672
CAN-4D	CN, masa=10,00g, Agent activare- H ₃ PO ₄ $\omega(H_3PO_4)=70\%$ Temperatura de contact= 20 °C Timp de contact= 0 min	300/20 700/5	470 615	52,2	-	-	0,426
CAN-5D		100/10 300/10 700/5	134 377 594	32,9	-	-	0,603
CAN-8D		100/20 700/5	130 540	48,7	535,0	0,474	0,511

După cum a fost menționat, agitarea amestecului ar trebui să ducă la o impregnare mai uniformă chiar și la temperatura camerei. În Tabelul 3.16 sunt prezentate rezultatele acestui studiu care presupune agitarea în baie cu ultrasunet al amestecului de coji de nuci-acid fosforic la o putere a ultrasunetului cuprinsă în intervalul 100-700W, la timp variat și pentru mase diferite a amestecului. După agitare materia primă impregnată a fost supusă activării în aceleași condiții ca și probele precedente, folosind regimul treptat de încălzire optim stabilit la etapa anterioară. O astfel de schemă de activare permite monitorizarea a doi parametri simultan, efectul unuia fiind cunoscut.

Rezultatele obținute, Tabelul 3.16, indică un efect mai pronunțat al timpului de tratare, comparativ cu puterea ultrasunetului, constatându-se o dependență invers proporțională atât pentru puterea ultrasunetului, cât și pentru timpul de agitare, Figura 3.19. Un astfel de rezultat neașteptat, se poate explica reieșind din mecanismul de acțiune al ultrasunetului, dar și prin specificul materiei

prime: tratarea cu ultrasunet duce la apariția bulelor de gaz în porii cojilor de nuci, care blochează accesul acidului în volumul particulelor. Această ipoteză explică atât scăderea proprietăților de adsorbție ale CA odată cu creșterea puterii ultrasunetului, cât și forma izotermelor obținute, Anexa A.1.11. După cum se observă, izotermele CA obținuți după tratare cu ultrasunet au inele de histereză care nu se închid până la presiune relativă joasă, aceasta se explică prin activarea superficială a materiei prime, în timp ce interiorul particulelor nu interacționează cu agentul de activare, păstrându-se morfologia inițială, efect caracteristic pentru adsorbția azotului pe carbonizatul neactivat.

Creșterea cu 2% a suprafeței specifice pentru proba CAN-4U în raport cu CA-6C, ambele activate cu microunde în același regim, nu poate fi considerat un rezultat satisfăcător în favoarea tratării cu ultrasunet.

Tabelul 3.16. Efectul tratării cu ultrasunet al materiei prime

Etapa preparativa							
CA	CN, masa=10,00g Agent activare- H ₃ PO ₄	Tratare cu US Timp/ putere US	Condiții de activare	η , %	S _{BET} , m ² /g	V _s , cm ³ /g	V _s (C ₆ H ₆), cm ³ /g
CAN-1U	$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)=70\%$	5min/5	100W/2,5min	38,2	605,7	0,719	0,659
CAN-2U	Raport	10min/5		37,9	-	-	0,601
CAN-3U	MP/AA=1/2	20min/5	300W/2,5min	40,7	-	-	0,522
CAN-4U	Temperatura de	10min/1	700W/5min	39,1	730,3	0,710	0,739
CAN-5U	contact= 20 °C	10min/9		53,03	-	-	0,466
CAN-2D	Timp de	20min/1	700W/ 10min	42,2	550,3	0,534	0,579
CAN-3D	contact= 0 min	15min/9		47,6	672,3	0,684	0,653

Un parametru important în procesul tehnologic de obținere al cărbunilor activi este viteza fluxului de gaz inert care trece prin reactor. Gazul inert este necesar pentru a elimina produșii de reacție și a nu permite depunerea în pori a particulelor de dimensiuni mici de funingine, care duc la blocarea porilor. Un alt rol al gazelor este menținerea atmosferei inerte în sistem și prevenirea oxidării materiei organice, dar și controlul mai uniform al proprietăților CA. Pe lângă aceasta, gazele inerte au și un efect mai puțin pozitiv - trecând prin reactorul de activare ele antrenează o parte din căldură, micșorând eficiența energetică a procesului. De aceea, studiul influenței acestui parametru este important, mai cu seamă la tratare cu microunde, când timpul procesului este relativ mic.

În Tabelul 3.17 sunt prezentate condițiile de activare și parametrii de structură ai CA obținuți la diferite viteze ale fluxului de azot. După cum se observă din datele prezentate în Tabelul 3.16,

randamentul CA nu diferă, pentru o viteză a azotului cuprinsă în intervalul 90-760 cm³/min, acesta fiind în jur de 44 %.

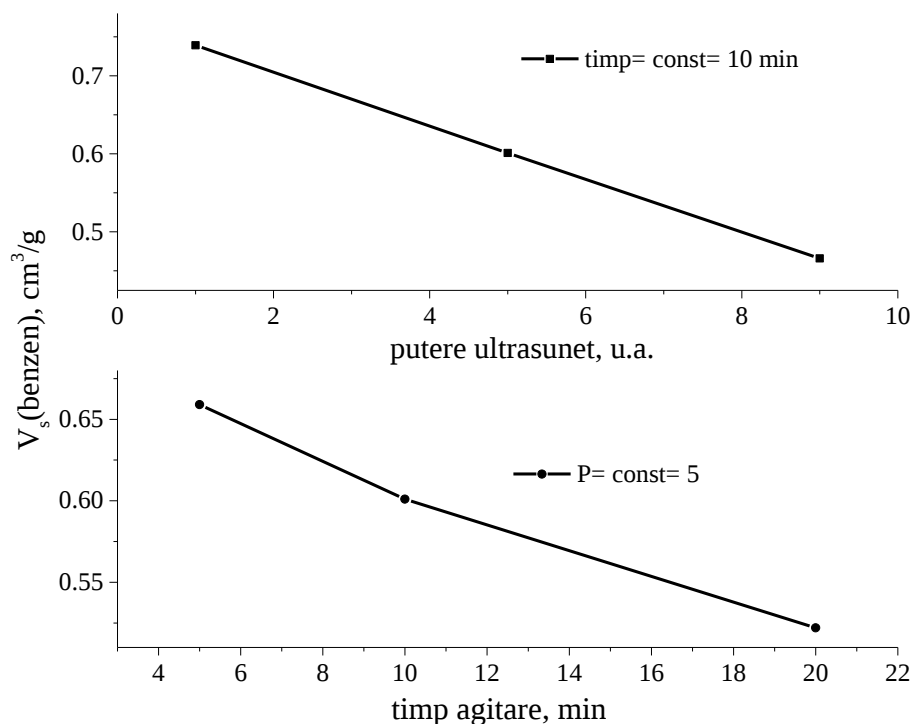


Fig. 3.19. Influența timpului de contact și puterii ultrasunetului asupra volumului sorbtiv a CA.

Pentru suprafața specifică și volumul total a porilor se constată o scădere de 10 și respectiv 15% a valorilor odată cu mărirea fluxului de la 340 la 760 cm³/min. Totodată, la viteze mici (90 cm³/min), parametrii CA sunt mai inferiori, explicația venind din cele discutate mai sus. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului, pe CA descriși sunt prezentate în Anexa A.1.13, cărbunii având o structură poroasă mixtă. Reieșind din datele obținute putem constata că viteza optimă a fluxului de azot este de 170 cm³/min, în aceste condiții consumul azotului fiind minim, obținându-se parametrii maximi ai CA.

Tabelul 3.17. Efectul vitezei fluxului de gaz inert asupra procesului de activare (P = 700W, t = 5min)

CA	Etapa preparativa	Viteza fluxului, cm ³ /min	η , %	S_{BET} , m ² /g	V_s , cm ³ /g	$V_s(C_6H_6)$, cm ³ /g
CAN-1V	CN, masa=10,00g	90	43,3	-	-	1,481
CAN-2V	Agent activare- H ₃ PO ₄	170	44,5	1314,7	1,613	1,721
CAN-3V	$\omega(H_3PO_4)=70\%$	340	43,1	1330,5	1,661	1,658
CAN-4V	Raport MP/AA =1:2 $T_{contact}= 110\ ^\circ C$	550	44,0	1318,7	1,517	1,551
CAN-5V	timp de contact=24h	760	43,9	1203,1	1,382	1,452

Obținerea cărbunilor activi prin activare cu agenți alcalini

Studiul datelor bibliografice privind procedeele de activare a cărbunilor, Tabelul 1.1, 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 CA cu un conținut mai scăzut de cenușă, suprafață specifică mai mare și o rețea a porilor bine dezvoltată [170].

În Tabelul 3.18 sunt prezentate condițiile de activare și parametrii de structură ai CA obținuți la activare cu NaOH a sămburilor de prune cu diferit grad de carbonizare. Inițial sămburii de prune au fost tratați termic la 250 °C la timp diferit pentru a obține un randament de mangalizare în descreștere. Scopul acestui studiu a fost de a urmări comportamentul carbonizatului la tratare cu microunde, dat fiind faptul că odată cu schimbarea structurii materiei prime se modifică și proprietățile dielectrice ale lor. După cum se observă, proba SP, care corespunde sămburilor de prune netratate termic, nu se supune activării, amestecul fiind transparent pentru microunde, temperatura de 300 °C la care se încălzește amestecul nu este suficientă pentru decurgerea activării. Rezultate mai satisfăcătoare se constată pentru probele cu un grad de carbonizare mai avansat, în special, pentru proba SP-MU, cu un grad maxim de carbonizare. Suprafața specifică a tuturor probelor s-a dovedit a fi sub 500 m²/g.

Datele obținute indică o corelare proporțională între gradul de carbonizare a materiei prime și temperatura maximă la care se încălzesc probele fiind tratate cu microunde. Cu toate acestea, impregnarea la temperatura camerei cu hidroxid de sodiu nu permite obținerea CA cu o suprafață specifică bine dezvoltată, în primul rând, aceasta se datorează temperaturii joase până la care se încălzește amestecul în câmp cu microunde, reieșind din cele discutate în compartimentul 3.2.

Tabelul 3.18. Condițiile de sinteză și parametrii de structură ai cărbunilor activați cu NaOH
(P = 1000 W, t = 20 min)

CA	Timp/T mang., min/ °C	η mang., %	Etapă preparativă	T(MW), °C	η_e , %	η_s , %	S _{BET} , m ² /g	V _s , cm ³ /g
SP	0/0	0	Agent activare- NaOH Raport MP/Agent activare=4/1 Temperatura de contact= 20 °C Timp de contact=3ore	300	-	-	-	-
SP-27	50/250	89,1		550	31,1	27,7	347,6	0,192
SP-28	60/250	80,9		550	34,5	27,9	305	0,181
SP-40	100/250	70,2		580	41,4	29,0	391	0,197
SP-48	140/250	62,0		600	52,8	32,7	361,6	0,185
SP-MU	60/450	26,83		620	87,3	23,4	502	0,208

Izotermele de adsorbție- desorbție ale azotului pe probele de CA, Anexa A.1.14, indică prezența inelelor de histereză largi care nu se închid nici la presiuni relative joase, aceasta ne sugerează că probele de CA nu au fost activate în tot volumul, structura fiind flexibilă cu o porozitate scăzută.

Impregnarea materiei prime cu hidroxid de potasiu la 110 °C și tratarea ulterioară cu microunde a permis obținerea CA cu o suprafață specifică dezvoltată [171], Tabelul 3.19, atingându-se valori de până la 1700 m²/g. În calitate de materie primă au fost utilizate cojile de nuci, sâmburii de prune și carbonizatul lor. Cum se observă din Tabelul 3.19 și Anexa A.1.15 structura CA obținuți este influențată într-o măsură mai mică de proveniența biologică a materiei prime, astfel, atât cojile de nuci, cât și sâmburii de prune permit obținerea CA mezoporoși cu o porozitate dezvoltată.

Tabelul 3.19 Condițiile de sinteză și parametrii de structură ai cărbunilor activați cu KOH
(P = 700 W, t = 5 min)

CA	materia prima	etapa preparativă	η , %	η_T , %	S_{BET} , m ² /g	V_s , cm ³ /g	V_{mi} , %	$V_s(C_6H_6)$, cm ³ /g
CAN-1K	coji de nuci	Raport	2,2	2,2	1673,6	1,207	48,9	0,917
CAN-2K	mangal coji de nuci	MP/Agent activare=1/4	69,2	20,0	1315,1	0,622	83,6	0,625
CAN-3K	sâmburi de prune	Temperatura de contact= 110	8,2	8,2	1320,1	1,100	30,0	1,445
CAN-4K	mangal sâmburi de prune	Timp de contact=24h	83,4	23,2	1083,0	0,501	81,8	0,516

Utilizarea carbonizatului, dimpotrivă, duce la formarea structurii microporoase, pentru ambele materii prime obținând-se micropori care constituie peste 80 % din volumul total a porilor, Anexa A.1.16. Aceasta permite dirijarea fină a structurii CA și obținerea produsului final corespunzător cerințelor tehnice impuse. În același timp, randamentul CA pentru materia primă necarbonizată este sub 10 %, ceea ce face ca procedeul să devină puțin rentabil.

În Tabelul 3.20 sunt prezentați parametrii de structură ai CA obținuți la activare cu hidroxid de potasiu a cojilor de nuci, sâmburilor de vișină, piersici și prune. Toți CA posedă o suprafață specifică sporită, în special cei obținuți din coji de nuci și sâmburi de prune. Dacă comparăm efectul materiei prime utilizate, observăm ca la raportul de impregnare 1:2 CA au o suprafață specifică apropiată - în jur de 1000 m²/g.

Tabelul 3.20. Influența masei și materiei prime asupra proprietăților cărbunilor activi

CA	materia primă	Etapă preparativă		cond. activ.	η , %	S_{BET} , m^2/g	V_s , cm^3/g	$V_s C_6H_6$, cm^3/g
		masa	condiții activare					
CNK-1	coji de nuci	10,02	Raport MP/AA=1/1 Temperatura de contact= 110 °C Timp de contact=24h	700W/ 5min	19,75	1189,5	0,591	0,578
CNK-2		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		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		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	sâmburi piersici	10,06	Raport MP/AA =1/2 Temperatura de contact= 110°C Timp de contact=24h	700W/ 10min	17,23	916,3	0,481	0,463
CSPK-1	sâmburi 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		11,2	1693,2	1,094	1,089

Raportul de masă materie primă/agent de activare are un efect decisiv nu doar asupra parametrilor de structură al CA, dar și asupra randamentului, Figura 3.20, dependența fiind liniară și invers proporțională.

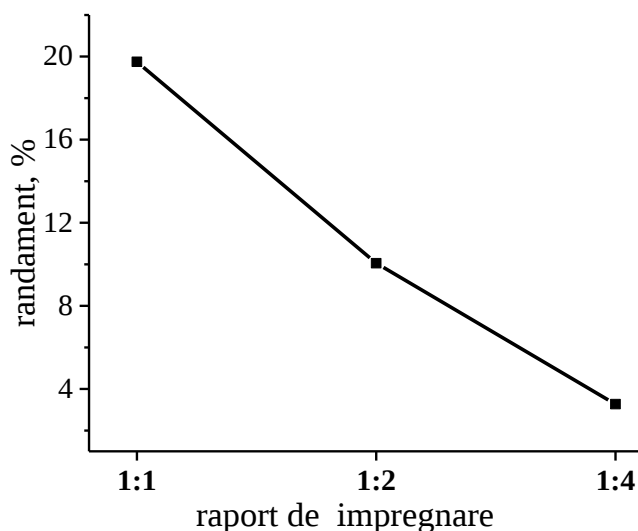


Fig. 3.20. Influența raportului de masă MP/AA asupra randamentului cărbunilor activi.

3.4 Optimizarea matematică al 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 [130]. Această metodă permite analiza unui număr mare de variabile într-o serie redusă de experimente utilizând matricea ortogonală.

Scopul acestui studiu a fost obținerea cărbunilor activi din coji de nuci pe cale chimică la tratare cu microunde. Metoda Taguchi de optimizare a fost utilizată pentru stabilirea parametrilor optimi de obținere a cărbunilor activi. De asemenea au fost determinați parametrii de adsorbție și structură a cărbunilor activi obținuți.

Factorii care influențează parametrii cărbunilor activi sunt destul de mulți pentru a fi analizați într-o singură serie de experiențe. Printre posibیلی factori pot fi: agentul de activare, materia primă, timpul și temperatura de contact al 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. [172]. 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.

Deoarece metoda Taguchi presupune utilizarea doar a variabilelor independente, la etapa inițială este nevoie de a alege valorile extreme a variabilelor dependente. Exemplu de variabile dependente sunt: masa materiei prime și a agentului de activare, în raport cu puterea microundelor. Concentrația agentului de activare de asemenea este o variabilă dependentă, deoarece cu schimbarea concentrației, se schimbă și proprietățile dielectrice ale amestecului, deci și capacitatea lui de a absorbi microundele. Un alt motiv pentru care este nevoie de unele date experimentale preliminare este stabilirea factorilor principali și a celor secundari.

Cojile de nuci au fost mărunțite și separate în trei fracții: 0,8-2,0 mm; 2,0-3,15 mm și 3,15-5,0 mm, de asemenea au fost incluse în studiu și cojile de nuci nefărâmițate. 5 g de coji au fost amestecate cu 10 ml de acid fosforic cu concentrația 40-85% și lăsate să contacteze la temperatura 20 °C timp de 24 ore. O altă serie de experimente a fost efectuată utilizând cojile de nuci impregnate cu acid fosforic la 110 °C. După aceasta, amestecul de coji cu acid a fost transferat în reactorul de cuarț și supus activării. Pe parcursul activării și până la răcirea cărbunelui prin reactor

a fost trecut azot cu viteza fluxului 100 cm³/min. După răcire cărbunii activi au fost spălați cu soluție de 0,05M KOH, apă distilată fierbinte și rece până la stabilirea pH-ului soluției de spălare 6-7. În continuare cărbunii au fost uscați la 110°C până la masă constantă și stocați pentru măsurătorile ulterioare a parametrilor CA. Matricele ortogonale de optimizare pentru ambele serii sunt prezentate în Tabelele 3.21 și 3.22.

Tabelul 3.21. Matricea ortogonală de optimizare pentru materia primă impregnată la T= 20 °C

CA Seria M	Variabile				parametrii de control	
	A	B	C	D	S _{BET} , m ² /g	randament, %
1	450	5	40	1	406,1	33,4
2	450	10	55	2	600,8	39,1
3	450	15	70	3	623,2	40,4
4	450	20	85	4	793,3	47,8
5	600	5	55	3	588,2	39,1
6	600	10	40	4	647,5	35,5
7	600	15	85	1	441,9	42,1
8	600	20	70	2	636,9	39,1
9	700	5	70	4	851,6	44,8
10	700	10	85	3	367,1	46,1
11	700	15	40	2	467,5	35,7
12	700	20	55	1	598,6	26,3
13	850	5	85	2	349,9	51,9
14	850	10	70	1	678,9	28,2
15	850	15	55	4	709,2	42,6
16	850	20	40	3	619,3	31,4
17	450	20	70	4	917,7	39,5

Tabelul 3.22. Matricea ortogonală de optimizare pentru materia primă impregnată la T= 110 °C

CA Seria N	Variabile				parametrii de control	
	A	B	C	D	S _{BET} , m ² /g	randament, %
1	450	5	40	1	805,2	42,1
2	450	10	55	2	1064,2	43,3
3	450	15	70	3	1103,1	42,2
4	450	20	85	4	1182,0	40,1
5	600	5	55	3	1150,4	42,6
6	600	10	40	4	924,7	39,3
7	600	15	85	1	1139,3	42,6
8	600	20	70	2	1204,7	39,4
9	700	5	70	4	1210,1	40,4
10	700	10	85	3	1371,6	39,2
11	700	15	40	2	1044,9	29,6
12	700	20	55	1	1008,9	37,2

(continuarea Tabelului 3.22)

13	850	5	85	2	1290,3	44,1
14	850	10	70	1	1025,2	37,3
15	850	15	55	4	1130,7	22,3
16	850	20	40	3	1118,3	31,2
17	700	5	85	3	1369,1	41,5

Proba cu numărul 17 din Tabelele 3.21 și 3.22 reprezintă CA obținut în condiții optimizate.

Rezultatele obținute la prelucrarea statistică a datelor experimentale sunt prezentate în Tabelul 3.23. ANOVA pentru suprafața specifică a arătat rezultate cu o eroare mai mică în cazul când nu s-a luat în calcul puterea microundelor. Metoda permite omiterea unor parametri în favoarea obținerii raportului semnal/zgomot mai mare.

Rezultatele ANOVA pentru CA obținuți prin impregnarea cojilor de nuci la temperatura camerei indică că fracția materiei prime are cel mai pronunțat efect (51,8%) asupra suprafeței specifice al 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 CA 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 dimensiunea particulelor cojilor de nuci (30,5%).

Analiza ambelor serii de experiențe permite de a evidenția următoarele legități în procesul de activare cu microunde ai cărbunilor: 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, dat fiind faptul că 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 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 al cărbunilor. Puterea microundelor și timpul de activare manifestă o influență scăzută asupra parametrilor finali. Aceasta poate fi explicat prin aceea că limitele de variație al acestor parametri au fost luate în

exces, adică, pentru o masă de 5 g de materie primă procesul de activare cu microunde decurge într-un interval de timp mic și nu este nevoie o putere maximă a microundelor.

Tabelul 3.23. Analiza varianței factorilor operaționali pentru CA obținuți în condiții optime

CA	ANOVA	parametru	S ^a	DOF ^b	V ^c	F ^d	Prob > F ^e	P ^f , %
CAN-17M	Analiza varianței pentru suprafața specifică	Timp de activare	31837,74	3	10612,58	1,83	0,240	11,3
		Concentrația H ₃ PO ₄	104400	3	34812,97	5,99	0,030	36,9
		Fracția	146300	3	48751,14	8,39	0,014	51,8
	Analiza varianței pentru randament	Putere microunde	8,82	3	2,94	0,59	0,660	1,20
		Timp de activare	94,40	3	31,47	6,34	0,081	13,0
		Concentrația H ₃ PO ₄	377,25	3	125,75	25,32	0,012	51,8
		Fracția	247,27	3	82,42	16,60	0,022	34,0
	CAN-17N	Analiza varianței pentru suprafața specifică	Putere microunde	33905,33	3	11301,78	4,88	0,1128
Timp de activare			2275,86	3	758,62	0,33	0,8081	0,84
Concentrația H ₃ PO ₄			1,530E+005	3	51009,24	22,03	0,0152	56,2
Fracția			82970,08	3	27656,69	11,94	0,0356	30,5
Analiza varianței pentru randament		Putere microunde	176,47	3	58,82	3,10	0,1888	38,1
		Timp de activare	147,79	3	49,26	2,60	0,2270	31,9
		Concentrația H ₃ PO ₄	95,72	3	31,91	1,68	0,3399	20,6
		Fracția	43,36	3	14,45	0,76	0,5858	9,30

^a -suma pătratelor, ^b - gradul de libertate, ^c - variația, ^d - raportul de variație, ^e - probabilitatea valorii F, ^f - contribuția procentuală.

Într-adevăr, efectuând activarea cărbunelui s-a observat că după 5 minute de tratare cu microunde cantitatea de gaze care se degajă este minoră, totodată, această perioadă de timp este suficientă pentru a atinge temperatura maximă, indiferent de puterea microundelor. Rezultatele din literatură [42, 64] de asemenea indică că mărirea puterii microundelor și timpului de activare duc la diminuarea parametrilor cărbunilor activi sau nu duc la schimbări semnificative ale parametrilor cărbunelui.

Reprezentarea grafică a influenței variabilelor asupra randamentului și suprafeței specifice este prezentată în Figura 3.21. Puterea microundelor are același efect asupra ambelor parametri, mărirea puterii microundelor, duce la micșorarea suprafeței și randamentului cărbunelui. Efectul dat se datorează dinamicii rapide a încălzirii materiei prime la tratare cu microunde la puteri mai mari, aceasta favorizând apariția unui gradient de temperatură mai mare în interiorul particulelor și evaporarea acidului fosforic fără a reuși să reacționeze, de asemenea substanțele volatile se evaporă rapid și nu reușesc să se condenseze, formând structura cărbunelui. Toate acestea duc la o micșorare a randamentului și suprafeței cărbunelui activ.

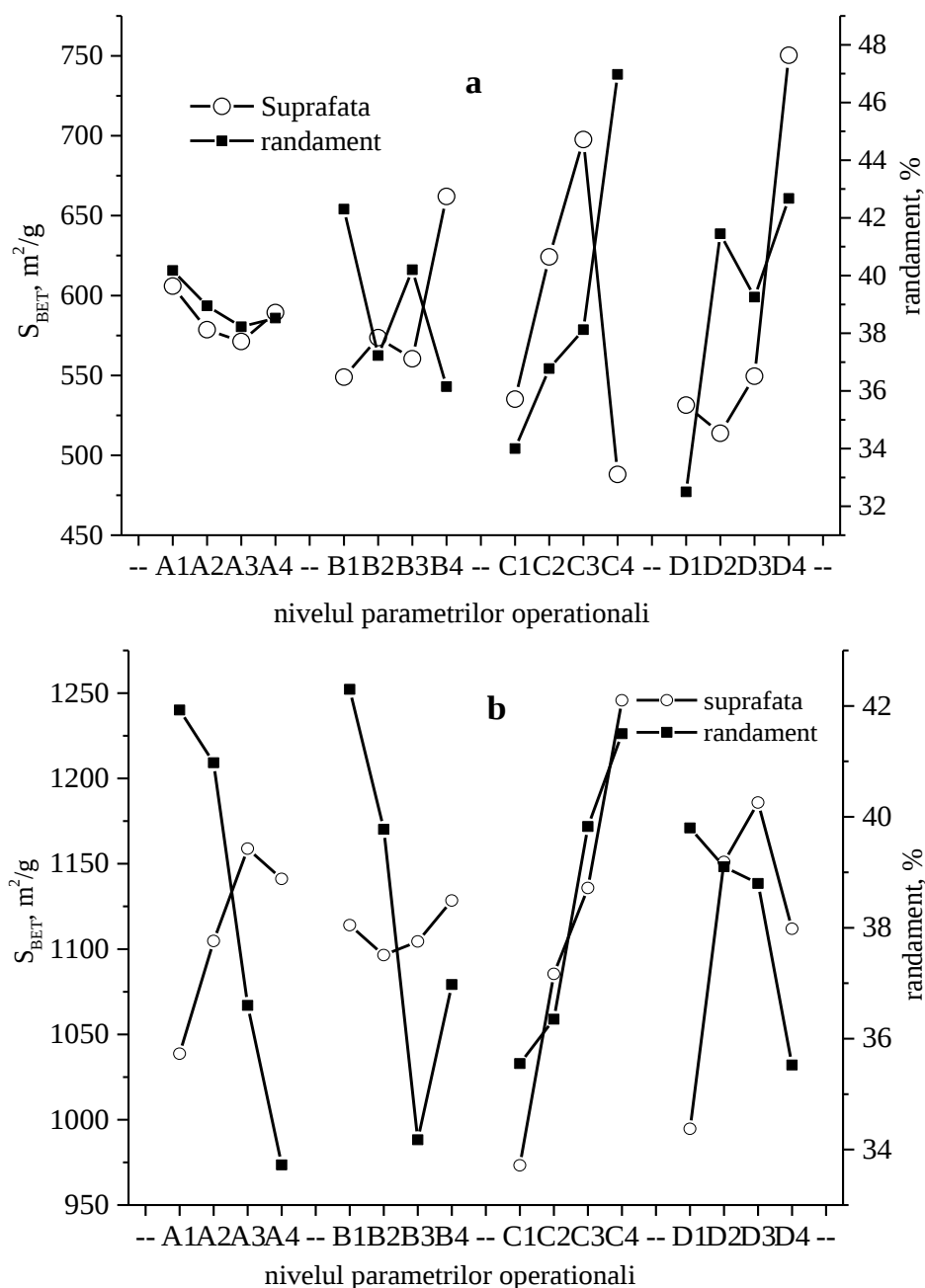


Fig. 3.21. Efectul parametrilor operaționali de obținere al CA: **a**- impregnarea CN la 20 °C, **b**- impregnarea CN la 110 °C.

Datele prezentate în Figura 3.21 ne permit să stabilim parametrii optimi de obținere ai cărbunelui activ. După cum se observă, nu există o soluție unică pentru obținerea valorilor maxime ale suprafeței specifice și randamentului. Pentru obținerea unei suprafețe specifice evaluate și randament sporit, condițiile optime sunt diferite, dar deoarece scopul inițial a fost de a obține cărbuni activi cu parametri de adsorbție cât mai ridicați, optimizarea procesului s-a efectuat pentru suprafața specifică. Acești parametri, reieșind din Figura 3.21 (a), sunt: puterea microundelor 450W(A1), timpul de activare 20 minute (B4), concentrația acidului fosforic 70% (C3) și dimensiunile particulelor cojilor cuprinse în intervalul 0,8-2,0mm (D4). Pentru CA obținuți prin impregnare la 110 °C parametrii optimi, conform figurii 3.21 (b) sunt: puterea microundelor 700W(A3), timpul de activare 5 minute (B1), concentrația acidului fosforic 85% (C4) și dimensiunile particulelor de cojilor cuprinse în intervalul 2,0-3,15 mm (D3). În Tabelul 3.24 sunt prezentate valorile modelate ale sistemului analizat cât și cele obținute experimental. C.V. este răspunsul anticipat pentru modelul studiat și indică valorile medii ale erorilor exprimate în procente. Precizia corespunzătoare este o măsură al 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 al răspunsului anticipat (C.V.).

Tabelul 3.24. Predicția valorilor parametrilor de control

CA	parametru	predicție	C.V. ^a , %	precizie 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

În Figura 3.22 sunt prezentate izotermele de adsorbție și desorbție ale azotului și distribuția volumului porilor în funcție de rază pe cărbunii activi obținuți la valorile optimizate. Parametrii de adsorbție și structură sunt prezentați în Tabelul 3.25.

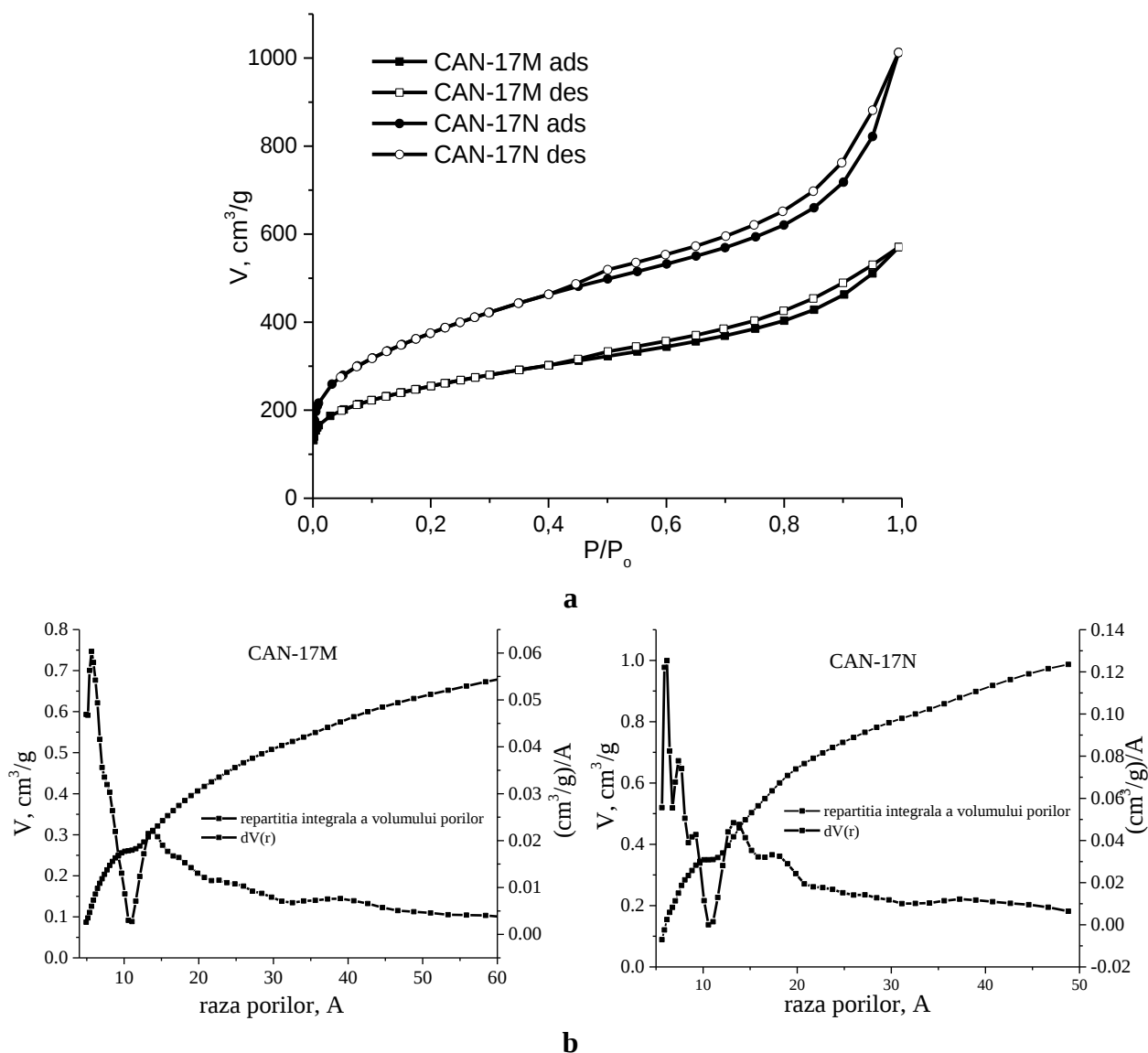


Fig. 3.22. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pe CA obținuți în condiții optime (a), distribuția volumului porilor în funcție de rază (b).

Tabelul 3.25. Parametrii de structură a cărbunilor activi obținuți în condiții optime

CA	S_{BET} , m^2/g	V_t , cm^3/g	V_{me} , cm^3/g	V_{mi} , cm^3/g	$E_a(DR)$, kJ/mol	r_{ef} , $\text{\AA}$
CAN-17M	917,7	0,883	0,701	0,182	16,8	5,6
CAN-17N	1369,1	1,567	1,307	0,260	12,86	6,1

După cum se observă din Tabelul 3.25, CA obținuți prin impregnarea cojilor de nuci la 110 °C posedă o suprafață specifică mai sporită (cu 37%), volumul porilor fiind cu 44% mai mare. Ambii cărbuni au o structură preponderent mezoporoasă.

Parametrii cărbunelui activ de control corelează foarte bine cu cei preziși de ANOVA. Metoda de optimizare Taguchi s-a dovedit a fi foarte eficientă și utilă în procesul de obținere a cărbunilor activi.

3.5 Studiul cărbunilor activi utilizând spectroscopia în domeniul infraroșu

Spectroscopia în domeniul infraroșu (IR) este una din primele metode instrumentale de studiu a chimiei suprafeței și structurii cărbunelui activ [173], rămânând până în prezent un instrument care oferă posibilități largi de cercetare [174], în primul rând, datorită noilor tehnici de măsurare apărute recent. Spectroscopia IR cu transformata Fourier (FTIR) permite înregistrarea și identificarea grupărilor funcționale care se găsesc într-o cantitate redusă, dar și o mult mai mare precizie de citire a numerelor de undă caracteristice maximelor benzilor de absorbție.

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, care trebuie menționate: dispersia inegală a undelor incidente în probă, conductibilitatea scăzută, profilul nesatisfăcător al spectrului. Este de așteptat, ca într-un astfel de sistem complex să apară o multitudine de benzi de combinare care apar la valori care reprezintă suma sau diferența a doua vibrații, făcând atribuirea frecvențelor uneori imposibilă [173].

Inițial au fost măsurate spectrele probelor de materie primă carbonizată, Figura 3.23, care au servit ca reper pentru a urmări modificările produse în procesul de activare. Descrierea probelor de cărbune activat și modificat s-a făcut reieșind din benzile de adsorbție nou apărute, în raport cu cele din proba de reper.

În Figura 3.23 sunt prezentate spectrele IR ale carbonizatului obținut din coji de nuci și sămburi de prune prin tratare cu microunde. După cum se observă, profilul curbelor este foarte asemănător, indicând o structură și compoziție apropiată. Benzile din domeniul $870\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ se atribuie vibrațiilor în afara planului a legăturilor C-H, în sistemele aromatice care conțin substituenți în diferite poziții a inelului benzenic [175, 176]. Maximul de adsorbție la 1076 cm^{-1} indică prezența vibrațiilor C-O(H) în compuși aromatici de tip fenolic [177] sau furanic [178]. Banda cu maximul la 1225 cm^{-1} este caracteristică punții eterice dintre inelele aromatice [177, 179]. La 1408 cm^{-1} se observă un maxim care poate fi atribuit deformării în plan a legăturii =C-H din sistemele alifactice [175], 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} a fost atribuit vibrațiilor de alungire a legăturilor C=C cu caracter alifatic [175]. Maximul intens la 1590 cm^{-1} a fost atribuit vibrațiilor de alungire a legăturii C=C din inelele benzenice [177]. 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 [180].

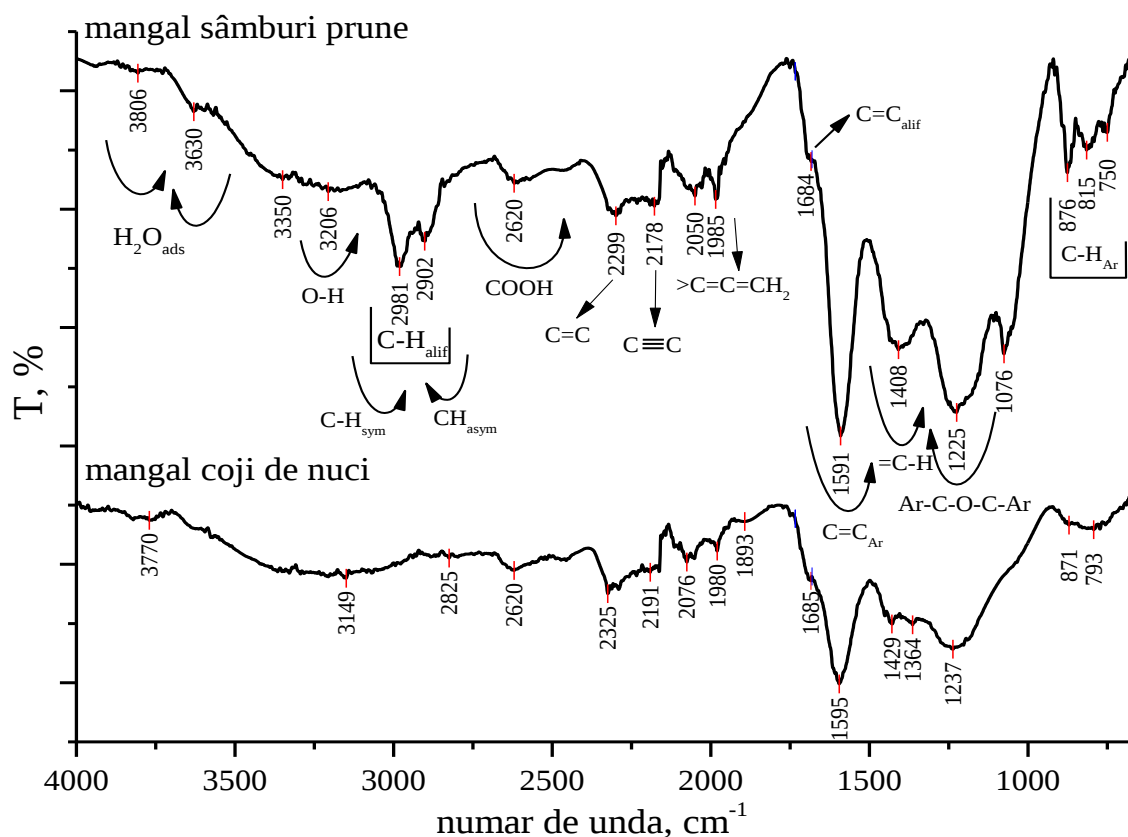


Fig. 3.23. Spectrele IR (ATR) ale carbonizatului sâmburilor de prune și cojilor de nuci obținute prin tratare cu microunde.

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 al moleculei de apă, posibil, sub formă de mono-, di- sau trimeri în microporiile cărbunelui, apă 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 (Anexa A.1.4.), indică un conținut de apă de până la 5-7% în probele tratate termic în intervalul $350\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Spectrele IR ale cărbunilor activi obținuți prin activare cu acid fosforic a cojilor de nuci (CAN-1B), sâmburilor de prune (CAN-4B) și sâmburilor de vișine (CAN-7B) sunt prezentate în Figura 3.24. Toate spectrele au un profil foarte asemănător, indicând un efect minim al provenienței biologice a materiei prime asupra compoziției cărbunelui activ. Acidul fosforic și esterii lui se identifică prin banda lată cu maximul la 2030 cm^{-1} [175]. Compușii alifatici ai

fosforului, care conțin legături P-O-C, au fost identificați prin prezența unei benzi late și intense cu maximul la 1068 cm^{-1} , caracteristice vibrațiilor de alungire asimetrică [175, 181, 182]. Umărul la 1228 cm^{-1} a fost atribuit vibrației de alungire a legăturii P=O din grupările alifatică [183].

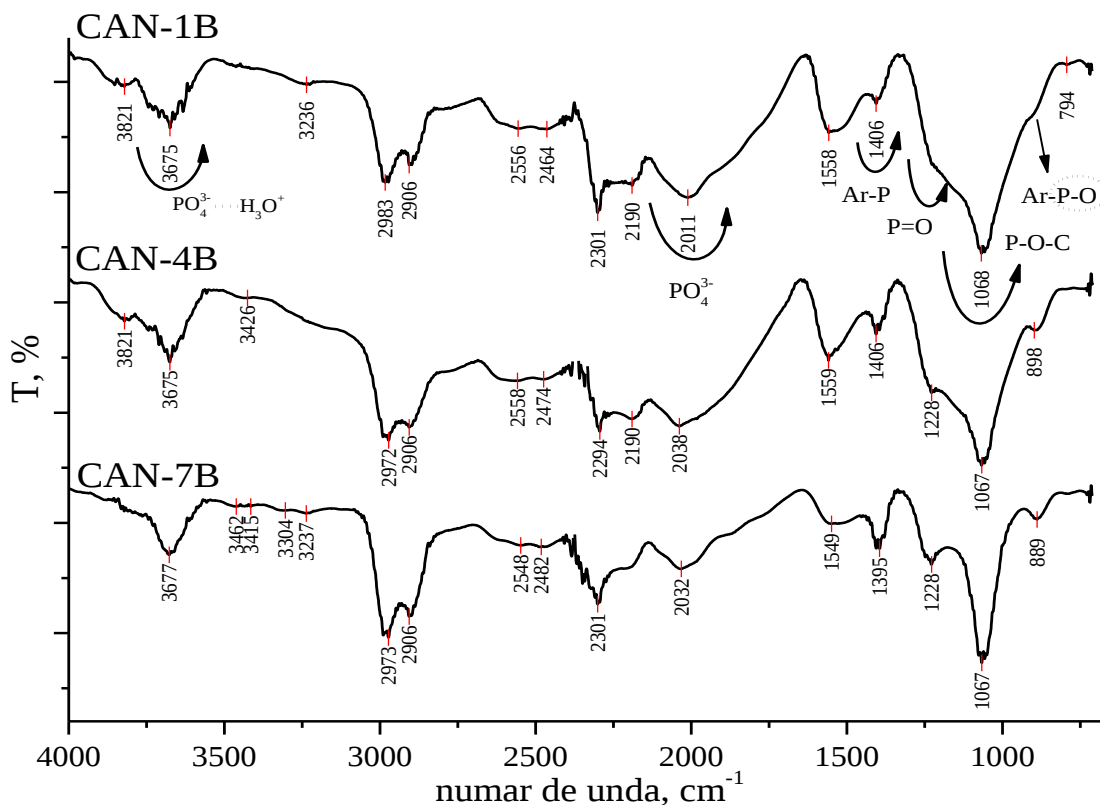


Fig. 3.24. Spectrele IR (ATR) ale CA obținuți prin activare cu acid fosforic a cojilor de nuci (CAN-1B), sâmburilor de prune (CAN-4B) și sâmburilor de vișină (CAN-7B).

Benzile de adsorbție, caracteristice grupărilor care conțin fosfor legate de inele benzenice, au o intensitate mai redusă, în raport cu benzile care se atribuie compușilor alifatici. Totodată, formarea legăturilor fosforului cu inelul benzenic se constată prin prezența maximurilor benzilor la 890 cm^{-1} (P-O) și 1406 cm^{-1} (Ar-P) [175, 184]. Benzile intense și relativ înguste la 3675 cm^{-1} , care nu sunt prezente în carbonizat, pot fi atribuite legăturilor ionice $\text{PO}_4^{3-}\cdots\text{H}_3\text{O}^+$ [185]. O confirmare a interacțiunii grupării fosforice cu ionul de hidroxoniu este și prezența benzii în cărbunii CAN-17M și CAN-17N (Figura 3.25), dar și lipsa acestei benzi în spectrele IR a cărbunilor obținuți prin activare cu KOH (Figura 3.26). Analiza comparativă a spectrelor IR ale cărbunilor activi CAN-17M și CAN-17N indică la unele diferențe calitative și cantitative, datorate procedului diferit de impregnare. Proba CAN-17M a fost obținută prin impregnarea cu acid fosforic la $20\text{ }^\circ\text{C}$, în timp ce cărbunele CAN-17N prin impregnare la $110\text{ }^\circ\text{C}$. Banda intensă cu maximul la 1599 cm^{-1} , observată în spectrul cărbunelui CAN-17N, indică prezența sistemelor aromatice într-o cantitate

mai mare. La aceeași concluzie ne duce banda lată în regiunea $1300-900\text{ cm}^{-1}$, apariția căreia se explică prin varietatea grupărilor fosforice, atât aromatice cât și alifatic, suprapunerea semnalelor cărora, rezultă în lărgirea benzii de adsorbție. Maximurile separate ale grupărilor alifatic și aromatice ușor se disting în spectrele IR ale probei CAN-17M, totodată, intensitatea vibrațiilor legăturilor cu caracter alifatic, fiind mult mai pronunțată. Aspectele enunțate ne permite să stabilim că impregnarea cojilor de nuci cu acid fosforic la $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, duce la o modificare a structurii cărbunelui mult mai pronunțată, modificându-se și sistemul aromatic.

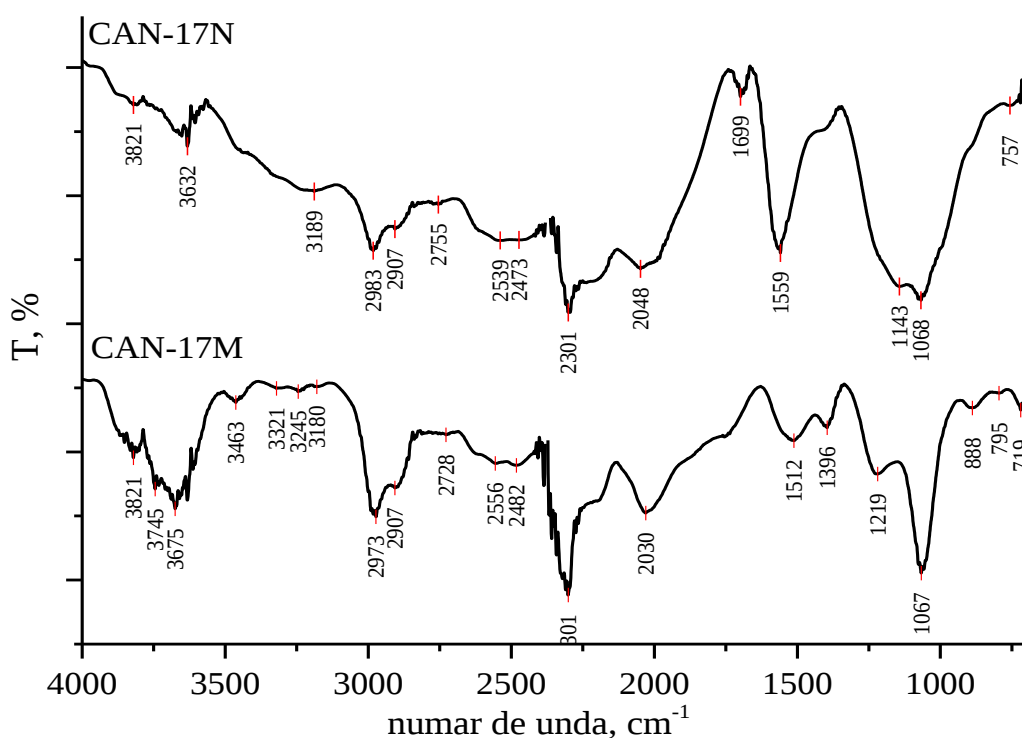


Fig. 3.25 Spectrele IR (ATR) ale cărbunilor activi CAN-17N și CAN-17M.

Spectrele IR ale cărbunilor obținuți din coji de nuci prin impregnare cu KOH, Figura 3.26, indică formarea unor grupări diferite de cele prezente în carbonizat. Aici se evidențiază banda lată în domeniul $1300-850\text{ cm}^{-1}$ care poate fi atribuită prezenței unui șir de vibrații ale legăturilor C-O din structură: lactonelor, anhidridelor, fenolilor, eterilor [177, 186–190]. Totodată, lipsa benzilor în domeniile $1665-1760$ și $2500-3300\text{ cm}^{-1}$, ne permite să afirmăm că în structura cărbunilor, nu sunt prezente grupările carboxilice [177].

Studiul IR al CA a permis identificarea grupărilor alifatic și aromatice în structura probelor, dar și de a urmări efectul agentului de activare asupra chimiei suprafeței. Activarea cu acid fosforic generează în structura cărbunelui grupări fosforice, persistente la temperaturi ridicate și spălare cu apă distilată și soluție bazică. Hidroxidul de potasiu, dimpotrivă, nu lasă “urme” sub formă de ioni

metalici, aceștia îndepărtându-se la spălare cu apă distilată, totodată pe suprafața cărbunelui se formează grupări cu caracter bazic.

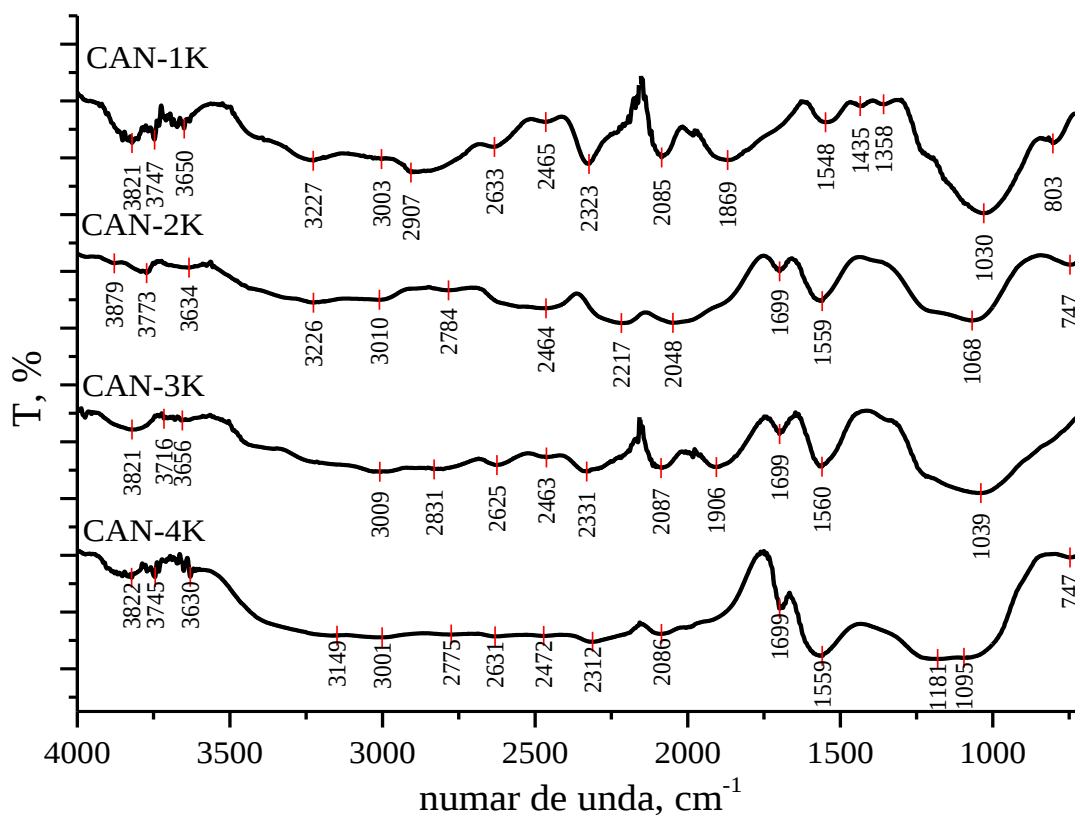


Fig. 3.26. Spectrele IR (ATR) ale probelor de cărbune obținute la activarea cojilor de nuci cu hidroxid de potasiu.

3.6 Studiul morfologiei cărbunilor activi prin microscopia electronică de baleiaj

Morfologia particulelor micro-dimensionale este una din cele mai importante caracteristici ale pulberilor, care determină proprietățile fizico-chimice și, respectiv, comportamentul acestora în sisteme. Cunoașterea formei și structurii particulelor permite înțelegerea fenomenelor precum: duritatea mecanică, conductibilitatea termică și electrică, proprietățile de adsorbție și difuzie, activitatea catalitică ș.a. Fără a urmări schimbările care se produc cu adsorbanții la nivel morfologic este imposibil de a crea o teorie științifică a sintezei dirijate a adsorbanților. Pe lângă aspectele practice importante, studiul morfologic sistematic permite simularea și crearea modelelor matematice realiste a proceselor de adsorbție și cataliză, care iau în calcul difuzia, efectele capilare, densitatea aparentă, compacitatea, dilatarea termică ș.a.

Studiul morfologic a fost efectuat pe unele probe de cărbune activ, selectate după criteriul diversității materiei prime și a agentului de activare. Imaginile fotografice a probelor studiate, sunt prezentate în Figura 3.27, pentru fiecare probă fiind înregistrate imagini la scara 20, 50 și 200 μm .

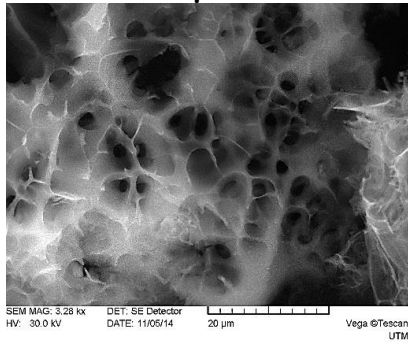
Imaginile microscopiei electronice indică o structură deschisă a porilor pentru toate probele analizate, cu toate acestea, diferențe majore se constată în cazul utilizării diferitor agenți de activare (CAN-1K, CAN-2K, CAN-17M, CAN-17N) și o similitudine evidentă în cazul diferitor materii prime (probele CAN-1B, CAN-4B, CAN-7B).

Comparând probele CAN-1K și CAN-2K, ambele activate cu hidroxid de potasiu în aceleași condiții, însă, ca materie primă pentru prima probă fiind utilizate cojile de nuci, pe când pentru a doua - carbonizatul cojilor de nuci, constatăm o diferență majoră a morfologiei lor. În cazul cojilor, se observă o degradare avansată a structurii inițiale, pereții interni devin subțiri iar porii largi. Aici trebuie menționat că porii observați au dimensiuni micrometrice și nu corespund porilor determinați prin metoda de adsorbție a gazelor, totodată, prezența unei astfel de structuri trebuie să faciliteze difuzia moleculelor de adsorbat în volumul adsorbantului, mai cu seamă în procesele de adsorbție din soluții. De asemenea, o astfel de morfologie face ca tot volumul CA să fie antrenat în adsorbția moleculelor. Aceste constatări corelează cu observațiile și măsurătorile adsorbției gazelor efectuate pe această probă - CA are forma unei pulbere fine fără a păstra morfologia materiei prime, iar suprafața specifică de $1673 \text{ m}^2/\text{g}$ ne indică prezența unei rețele tridimensionale a porilor dezvoltată, având o distribuție egală a micro- și mezoporilor. Cărbunele activ CAN-2K, obținut din carbonizatul cojilor de nuci dimpotrivă, păstrează morfologia materiei prime, particulele de cărbune doar se contractă, iar distribuția porilor indică prezența predominantă a microporilor.

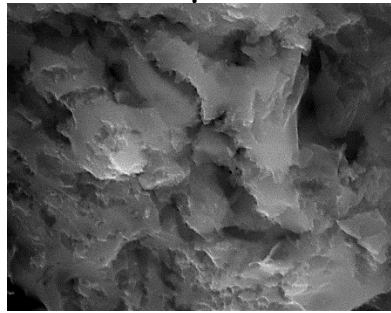
Probele de CA CAN-17M și CAN-17N, obținute prin activarea cojilor de nuci cu acid fosforic, diferă prin condițiile de impregnare cu agentul de activare: 20 și 110 °C, respectiv. Aceasta duce la o degradare mai pronunțată a probei CAN-17N, cărbunele devine mai fărâmicios, însă păstrează structura materiei prime. Imaginile prezentate indică că acidul fosforic la 20 °C nu duce la degradarea în volum a probei, efectul observându-se la interfața particulelor. Aceasta ne sugerează, încă odată, ideea că parametrii cărbunilor obținuți în aceste condiții sunt mult influențați de dimensiunile particulelor materiei prime, fapt confirmat și din analiza datelor optimizării matematice.

Cărbunii activi obținuți prin activare cu acid fosforic a cojilor de nuci, sămburilor de prune și vișine, au o morfologie asemănătoare, indicând la o compoziție chimică similară a materiilor prime.

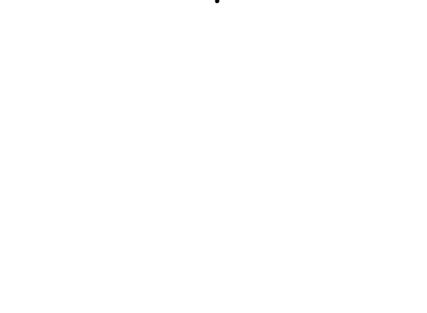
20 μ m



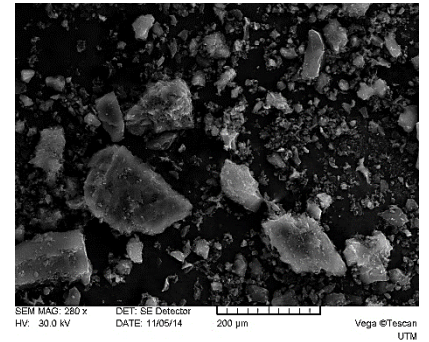
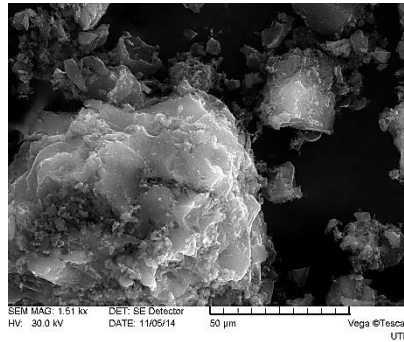
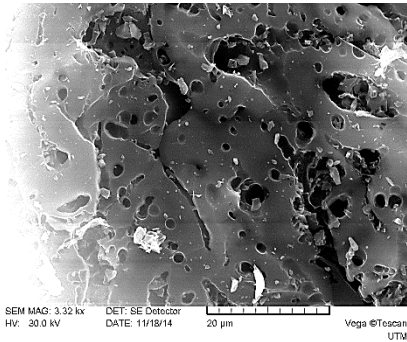
50 μ m



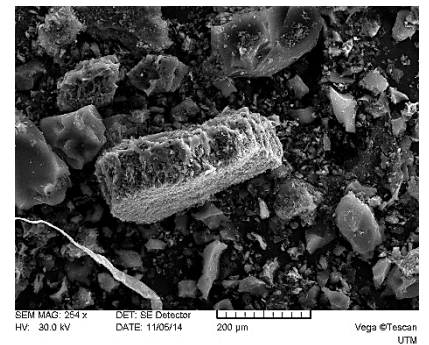
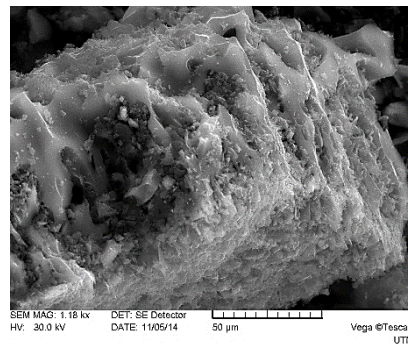
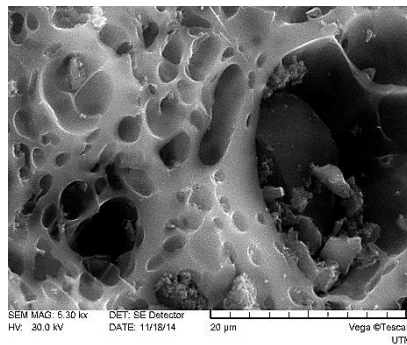
200 μ m



CAN-1K

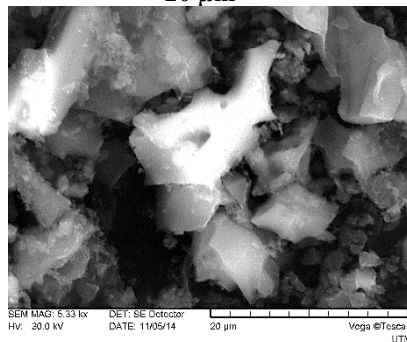


CAN-2K

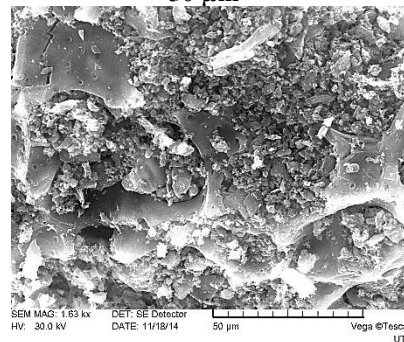


CAN-17M

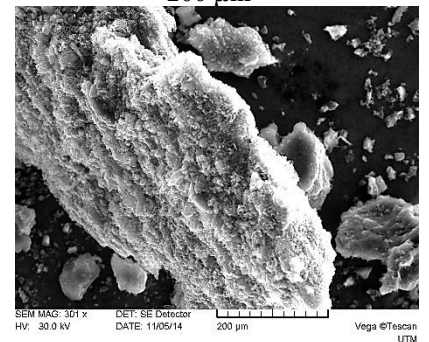
20 μ m



50 μ m



200 μ m



CAN-17N

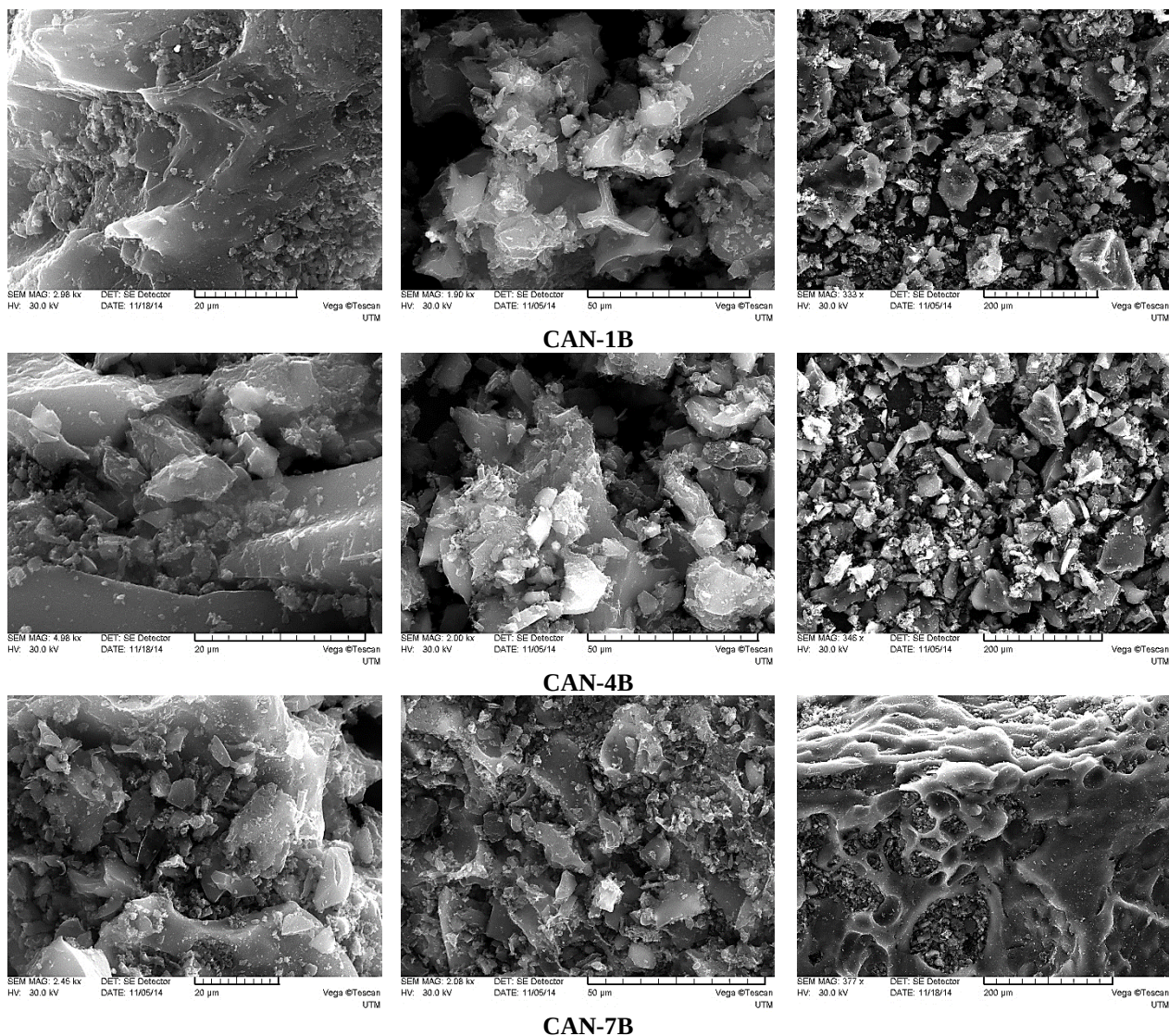


Fig. 3.27. Imaginile microscopiei electronice ale cărbunilor activi obținuți la tratare cu microunde: CAN-1K, CAN-2K, CAN-17M, CAN-17N, CAN-1B- CA din coji de nuci, CAN-4B- CA din sâmburi de prune, CAN-7B- CA din sâmburi de vișine.

3.7 Concluzii la capitolul 3

Rezultatele obținute și prezentate în capitolul 3 permit enunțarea următoarelor concluzii:

- încălzirea cu microunde are următoarele avantaje: lipsa inerției și viteză ridicată a încălzirii, concentrarea energiei în probă, selectivitatea încălzirii
- fiecare substanță are pragul maxim până la care poate fi încălzită fiind tratată cu microunde
- probele de cărbune 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 CA la tratare cu microunde depinde de rezistența electrică inițială a probei
- rezistența electrică poate servi ca parametru care caracterizează capacitatea substanțelor carbonice de a se încălzi la tratare cu microunde
- încălzirea substanțelor carbonice are loc prin mecanismul acumulării-descărcării prin arc electric al sarcinilor electrice de pe suprafața particulelor
- activarea cu acid fosforic a cojilor de nuci intacte și carbonizate decurge în intervalul de temperaturi $460-860^{\circ}\text{C}$ și $880-1100^{\circ}\text{C}$ respectiv
- activarea cu hidroxid de potasiu a cojilor de nuci intacte și carbonizate are loc la $T > 800^{\circ}\text{C}$
- acidul fosforic micșorează energia de activare a proceselor de piroliză de la 150-180 până la 90 kJ/mol
- tehnologia obținerii cărbunilor activi prin tratare cu microunde are un șir de particularități: materialul reactorului de activare, încălzirea rapidă și locală, influența componentelor sistemului asupra dinamicii încălzirii
- factorii care influențează parametrii produsului final sunt: agentul de activare și proporția lui în raport cu materia primă, tratarea preliminară și gradul de carbonizare al materiei prime, timpul de tratare și puterea microundelor
- comparativ cu metoda clasică de activare, dimensiunile particulelor materiei prime au un efect mai pronunțat asupra parametrilor produsului final
- în condiții de activare similare, cojile de nuci și sămburii de prune prezintă o materie primă mai convenabilă în raport cu sămburii de piersic, caise și vișine
- tipul de cărbune activ (micro-, mezoporos) este influențat, în măsura cea mai mare, de gradul de carbonizare al materiei prime și agentul de activare; totodată nu se atestă o corelare cu sursa vegetală în șirul materiilor prime studiate
- hidroxidul de potasiu permite obținerea CA cu suprafețe sporite ($1600-1800\text{ m}^2/\text{g}$), totodată, randamentul fiind în jur de 10 %
- metoda de optimizare matematică permite micșorarea esențială a numărului de experimente necesare pentru stabilirea condițiilor optime într-un proces cu multe variabile.

4. MODIFICAREA CHIMIEI SUPRAFETEI ȘI APLICĂRI PRACTICE ALE CĂRBUNILOR ACTIVI

Procesele de adsorbție sunt influențate nu doar de morfologia adsorbantului, dar și de chimia suprafeței acestuia [191]. Prezența grupelor acide, bazice sau neutre de pe suprafața adsorbantilor carbonici duce la formarea centrelor active care pot schimba cinetica de adsorbție, caracterul hidrofilic al adsorbantului, iniția unele procese catalitice, modifica energia de adsorbție și selectivitatea procesului de adsorbție [192]. Procedeele de modificare a chimiei suprafeței CA sunt foarte variate: oxidarea, impregnarea, introducerea heteroatomilor în structură. Aceasta duce la funcționalizarea CA lărgind domeniul de aplicație și proprietățile fizico-chimice ale lui.

4.1 Oxidarea cărbunilor activi prin metoda de ozonare

Procesul de activare al 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 de activare.

Unul dintre procedeele de modificare ale chimiei suprafeței CA este oxidarea, aceasta permițând obținerea dirijată a grupărilor funcționale. Procedul de oxidare poate avea loc la interacțiunea CA cu agenți chimici lichizi (HNO_3 , H_2O_2 , soluții de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) sau gazoși (O_2 , O_3 , Cl_2) [192–194].

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 CA care pot fi utilizați în medicină, acesta și fiind scopul urmărit în studiul dat.

Modificarea chimiei suprafeței CA 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 . Ozonul a fost obținut în generator de ozon alimentat cu oxigen, viteza fluxului de gaze a fost de 300 cm^3/min , partea de masă a ozonului fiind de 10%. Procesul de ozonare s-a petrecut timp de 30 min la temperatura 20 $^\circ\text{C}$, la agitare continuă. Deoarece procesul este puternic exoterm, vasul cu CA a fost termostatat. După oxidare, cărbunele a fost uscat la 110 $^\circ\text{C}$ timp de 4 ore și stocat pentru analizele ulterioare. Ca rezultat a fost obținut cărbunele activ CAN-17N-O3 care a fost studiat prin diverse metode fizico-chimice, dar și utilizat în studii microbiologice după impregnare cu nanoparticule de Ag, Se și cu preparatul medicinal Enoxil. 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.

Izotermele de adsorbție ale azotului pe probele studiate sunt prezentate în Figura 4.1 Forma lor indică păstrarea morfologiei pentru proba oxidată, în același timp, volumul de adsorbție scade considerabil. Parametrii de structură și adsorbție ai cărbunelui activ CAN-17N intact și oxidat cu ozon sunt prezentați în Tabelul 4.1. Ozonarea cărbunelui duce la o scădere a suprafeței specifice de la 1369 la 172 m²/g, aceeași tendință de micșorare ale valorilor se constată și pentru volumul porilor.

Tabelul 4.1. Parametrii de structură 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	12,38
CAN-17N-O3-400	530,09	436	228,97	756,42	0,157	0,459	0,616	14,14	6,40

De remarcat că schimbarea volumului porilor este proporțională, indiferent de tipul porilor, adică oxidarea nu se petrece selectiv, rezultând o distribuie omogenă a grupărilor funcționale pe toată suprafața. Aceeași concluzie o putem face analizând curbele de repartitie a volumului porilor, Figura 4.2. Se observă că profilurile curbelor sunt asemănătoare, în același timp, pentru cărbunele oxidat se constată o creștere relativă a volumului porilor, proporțională pe întregul interval. Pe lângă aceasta, se observă formarea macroporilor în regiunea mai mare de 180 Å, volumul lor fiind neînsemnat, porii păstrându-se și după degazare la 400 °C. Analiza literaturii indică un comportament asemănător al substanțelor carbonice în procesul de ozonare - scăderea semnificativă a suprafeței specifice și volumului porilor [195–198]. Totodată explicația acestor efecte nu este univocă, înaintându-se diverse ipoteze: formarea și eliminarea compușilor volatili în procesul de ozonare [196], distrugerea pereților porilor [195, 197], blocarea porilor prin formarea grupărilor funcționale [195].

Comparând curbele de repartitie ale porilor pentru cele trei probe analizate, Figura 4.2, observăm o similitudine în domeniul mezoporilor și schimbări semnificative în domeniul microporilor, $r < 10$ Å. Pe toate curbele de repartitie se observă maxime pentru pori cu raza de 18, 25 și 44 Å, raportul dintre ele fiind același schimbându-se doar valoarea absolută.

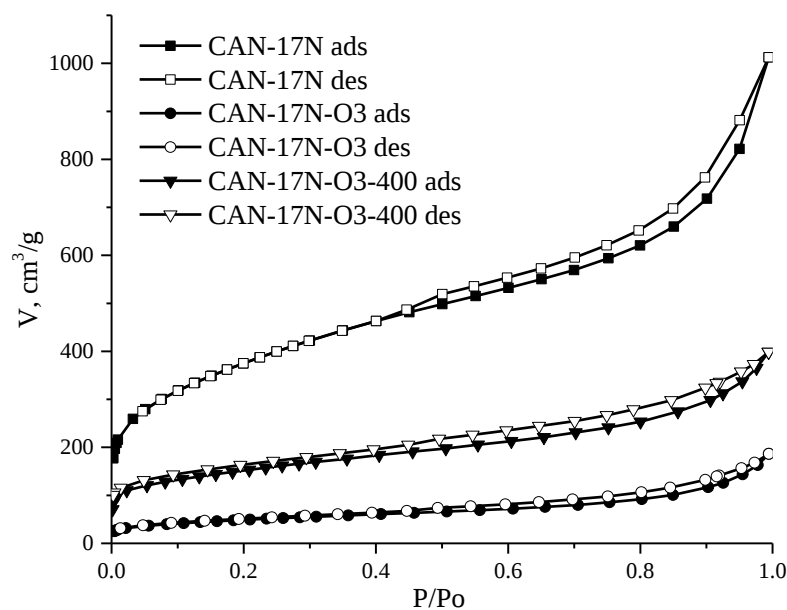


Fig. 4.1. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului la 77K pe cărbunele activ CAN-17N intact și oxidat cu ozon.

Aceasta ne duce la concluzia că volumul mezopozilor se micșorează datorită formării grupărilor funcționale și blocarea accesului moleculelor de azot, morfologia lor rămânând neschimbată. Blocarea micropozilor de asemenea se constată (scade cu 89 % volumul lor), pe lângă aceasta, are loc și lărgirea lor în procesul de oxidare: de la 10 până la 12 Å, prin formarea compușilor volatili. Degazarea probei oxidate, probabil, duce la o eliminare a grupărilor termic instabile și mai pronunțată, astfel că maximum din regiunea 10-12 Å dispăre complet.

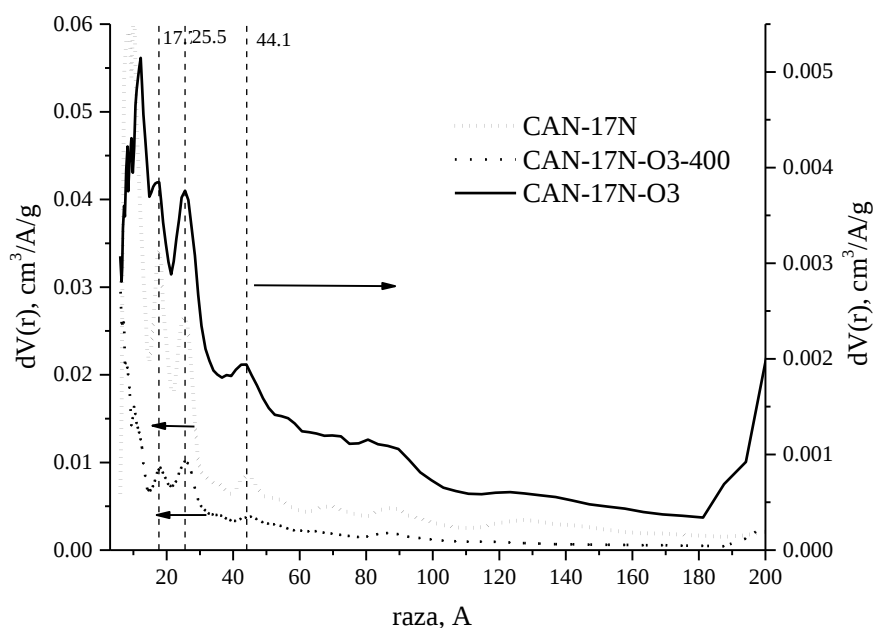


Fig. 4.2. Distribuția volumului porilor în funcție de rază pentru cărbunele activ CAN-17N intact și oxidat cu ozon.

Pentru a estima influența grupelor funcționale asupra capacității de adsorbție a CA oxidat, a fost efectuată analiza termică în atmosferă de azot, a probei intacte și oxidate, rezultatele fiind prezentate în Figura 4.3.

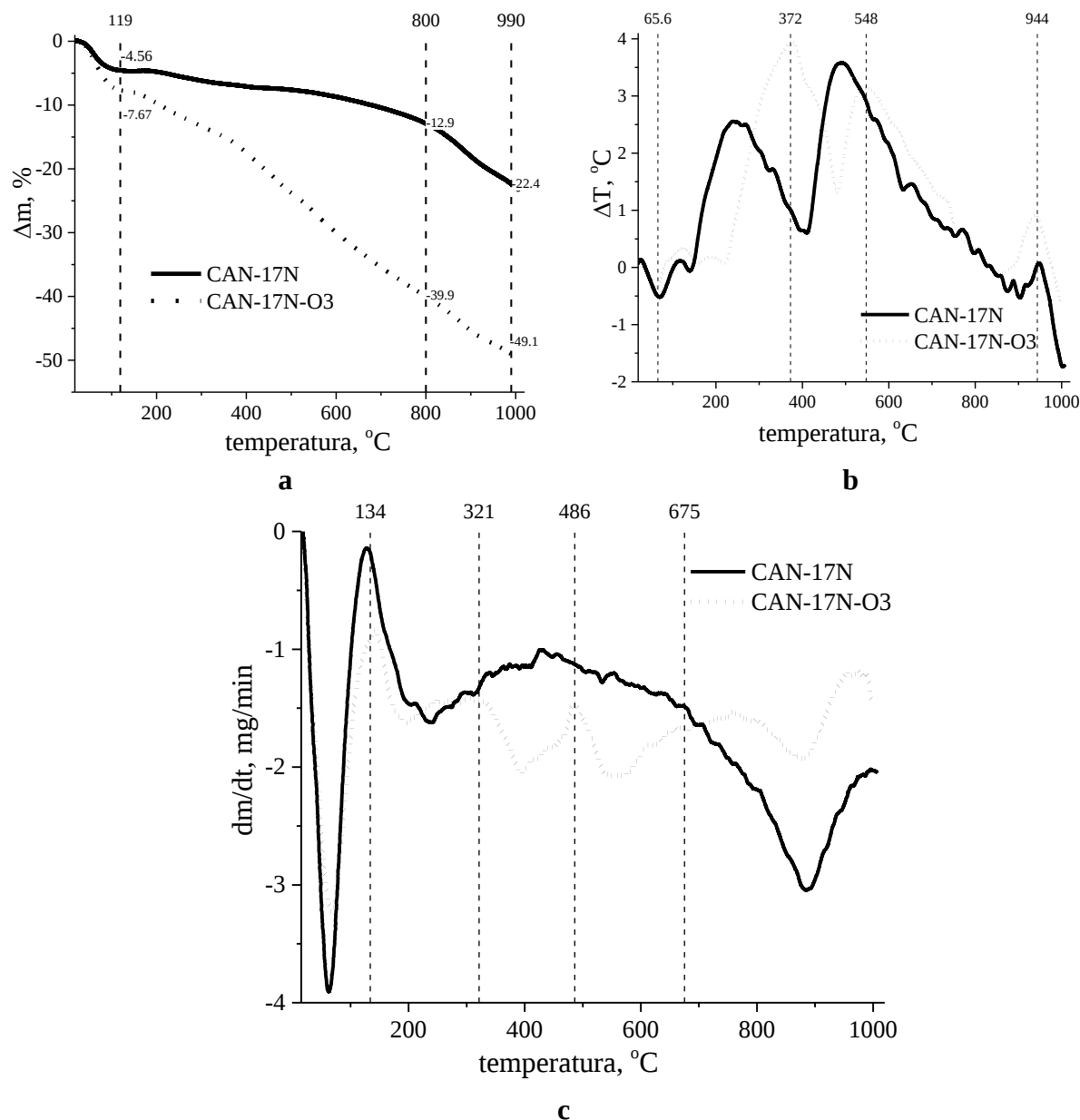


Fig. 4.3. Curbele termoanalitice ale cărbunelui activ CAN-17N intact și oxidat cu ozon: **a**-TG, **b**-DTA, **c**-DTG.

În intervalul de temperaturi 20-120 $^{\circ}\text{C}$ se elimină apa adsorbită, pierderea de masă pentru CA oxidat fiind cu 40% mai mare, efect rezultat din caracterul hidrofил pronunțat al cărbunelui. După cum se observa din curbele DTG, până la 320 $^{\circ}\text{C}$, profilurile ambelor curbe sunt similare, indicând la decurgerea acelorași procese termice, probabil, eliminarea moleculelor de apă din micropori. Începând cu 320 $^{\circ}\text{C}$ pe curba DTG a CA oxidat se observă o descompunere distinctivă, maximul

descompunerii atingându-se la 372 °C. În intervalul 486-675 °C se observă o nouă transformare caracteristică, cu un maxim la 648 °C. Forma ambelor curbe pe acest interval indică procese complexe, rezultate prin suprapunerea mai multor etape elementare. După 800 °C are loc o degradare termică similară pentru amândouă probe, care decurge până la 1000 °C, pierderea de masă fiind de 10%, cauzată de transformările resturilor acidului fosforic din carcasa carbonică. Procesul este însoțit de un efect slab endoterm cu un maxim la 865 °C.

Datele din literatură indică posibilitatea formării diverselor grupe funcționale pe suprafața CA în procesul de ozonare: carboxilice, carbonilice, fenolice, lactonice ș.a. [199–202]. Eliminarea lor la tratare termică, decurge prin formarea CO₂ din grupările carboxilice și lactonice sau CO în rezultatul descompunerii fragmentelor fenolice, chinonice, eterice ș.a [197, 202]. Datorită stabilității termice diferită a grupărilor funcționale, se poate face o estimare aproximativă a caracterului acestor grupări, știind că în intervalul 500-800 °C produsul predominant care se elimină este CO.

Corelarea rezultatelor obținute din analiza termică și adsorbția azotului permite de a constata că: procesul de ozonare duce la formarea pe suprafața CA a grupărilor funcționale cu caracter preponderent acid; oxidarea are loc omogen pe întreaga suprafață, aceasta ducând la blocarea porilor și micșorarea considerabilă a suprafeței specifice; chemosorbția ozonului este parțial reversibilă - desorbția la temperaturi ridicate duce la restabilirea incompletă a suprafeței specifice, în același timp structura morfologică a adsorbantului suferă modificări neînsemnate.

Analiza în domeniul IR a probelor de cărbune studiate permite o descriere mai detaliată a chimiei suprafeței cărbunilor. Spectrele ATR (Figura 4.4) și IRS (Figura 4.5) indică la schimbări majore care se produc în urma procesului de ozonare.

Concluzia de bază, care completează observațiile enunțate anterior se rezumă la ideea că ozonarea cărbunelui activ generează pe suprafață grupări cu caracter acid, predominant carboxilice. Astfel, benzile de adsorbție prezente în spectrul cărbunelui oxidat, au fost atribuite vibrațiilor legăturilor C=O (1705 cm⁻¹) și C-O (1002 cm⁻¹) din grupările carboxilice legate de atomi de carbon alifatic, pe când maximumul benzii la 1209 cm⁻¹ a fost atribuit vibrațiilor legăturilor C=O a grupărilor carboxilice legate de inelul benzenic [175, 177, 203–206]. Banda lată de adsorbție cu maximumul la 2577 cm⁻¹, precum și existența unei benzi fără maximum bine definit în regiunea 2500-3300 cm⁻¹, de asemenea indică prezența grupărilor carboxilice în structură [177].

Tratarea CA oxidat la 400 °C duce la diminuarea sau chiar dispariția unor benzi de adsorbție, spectrul IR devenind foarte asemănător cu cel al cărbunelui inițial, Figura 4.4. În primul rând, se constată dispariția maximumilor grupărilor carboxilice cu caracter alifatic, totodată, banda din regiunea 1203 cm⁻¹ devine mai puțin intensă, dar se păstrează. Aceasta ne duce la ideea că tratarea

termică duce la decarboxilarea selectivă a grupărilor carboxilice, mai puțin a celor cu caracter aromatic, care sunt termic mai stabile. Aceste rezultate completează observațiile făcute în baza analizei termice, din care de asemenea se constată prezența grupărilor funcționale cu diferită stabilitate termică.

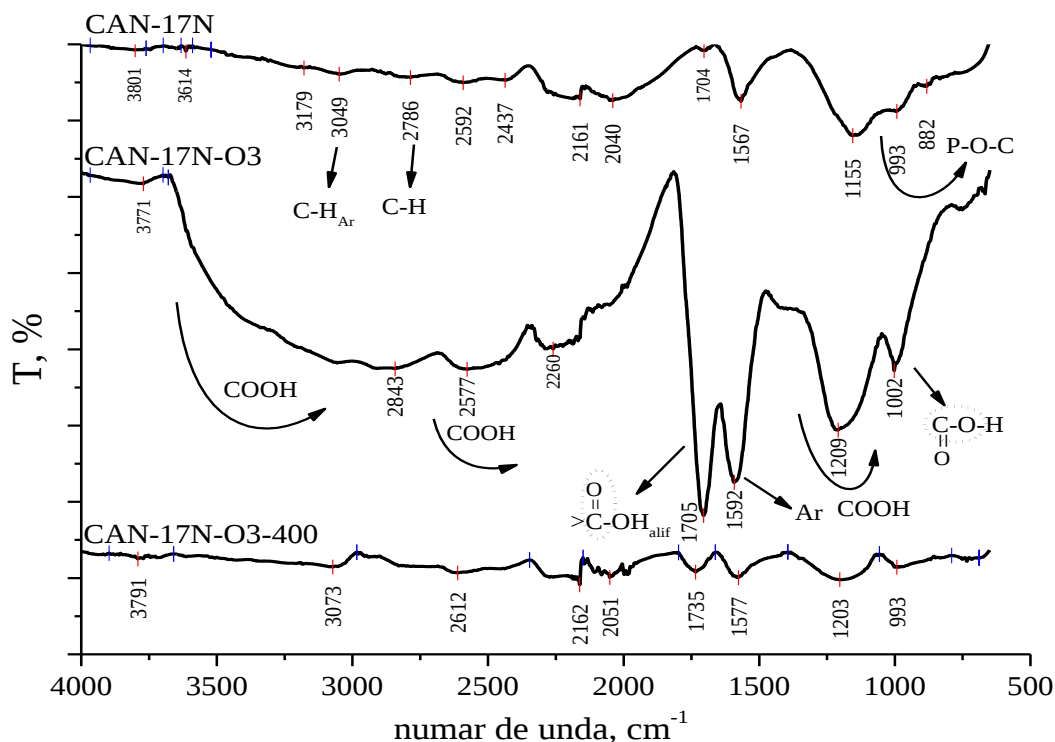


Fig. 4.4. Spectrele IR (ATR) ale cărbunelui CAN-17N intact și modificat.

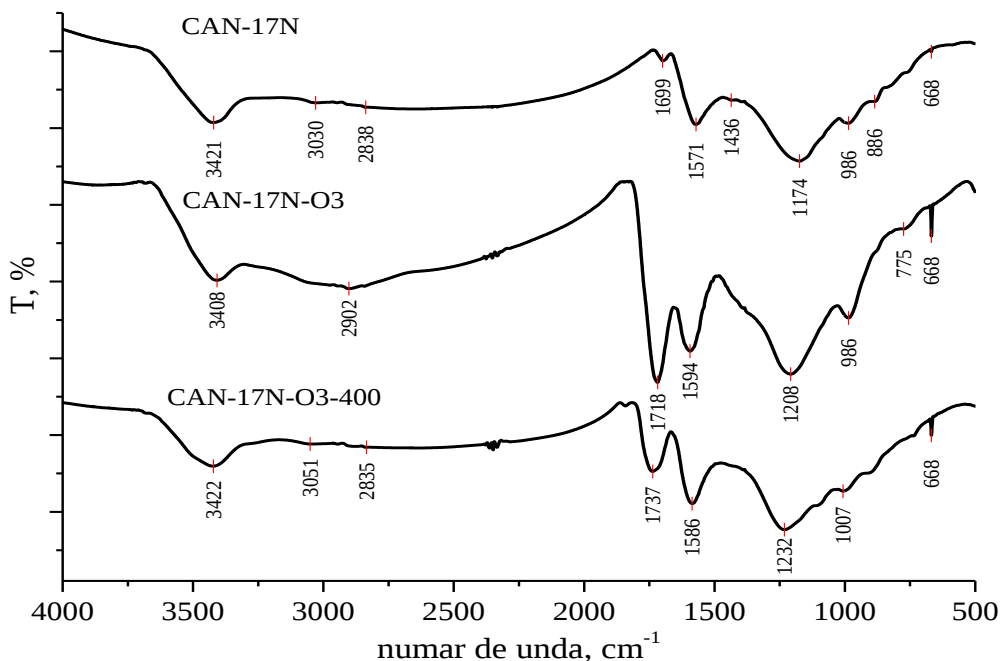


Fig. 4.5 Spectrele IR (IRS) ale cărbunelui CAN-17N intact și modificat.

Combinarea metodelor de adsorbție a gazelor, analizei termice și spectroscopiei IR a permis elucidarea mecanismului de modificare a chimiei suprafeței cărbunelui activ care se produce la ozonare. Se constată că ozonul este un puternic agent de oxidare care interacționează cu cărbunele activ la temperatura camerei și duce la formarea grupărilor carboxilice legate de atomi de carbon alifatici și aromatici. Procesul de chemosorbție a ozonului diminuează considerabil suprafața specifică a CA prin formarea grupărilor funcționale în pori și blocarea accesului moleculelor de azot. Totodată, acest proces este parțial reversibil – tratarea termică permite distrugerea grupărilor formate și restabilirea parțială a volumului porilor.

Modificarea suprafeței cărbunilor activi prin impregnare cu substanțe biologic-active

Cărbunele activ este pe larg utilizat în domeniul tratării apei potabile [207–209], farmaceutic - pentru detoxifierea organismului și prelucrarea plăgilor externe [210, 211]. Un domeniu recent de utilizare al cărbunelui activ în medicina clinică este aplicarea lui în pansamente absorbante pentru bandajarea leziunilor superficiale și profunde, dar și pentru restabilirea traumelor post-operaționale. Aceste bandaje contribuie la crearea unui mediu favorabil tratării rapide a plăgilor și nu permit răspândirea infecției. Cărbunele activ intensifică procesul de hemo-coagulare, acumulează pe suprafață exsudatul, creează o barieră pentru pătrunderea microorganismelor din exterior, în combinație cu materialul pansamentului - previne deshidratarea răni. O activitate biologică mai pronunțată se obține prin impregnarea suprafeței CA cu substanțe care au proprietăți biologic-active [212].

Scopul acestei etape de cercetare a fost impregnarea cărbunelui activ cu preparatul medicinal Enoxil și cu nanoparticule de Ag și Se, studiul calitativ și cantitativ al proceselor de imobilizare a nanoparticulelor neutre pe CA intact și oxidat și testarea activității microbiologice a probelor obținute. Activitatea bacterică a nanoparticulelor de argint și seleniu este bine cunoscută și studiată în numeroase lucrări [213–215], la fel, preparatul Enoxil posedă proprietăți antimicrobiene pronunțate [216].

Pentru impregnare a fost ales cărbunele activ CAN-17N intact și oxidat cu ozon, reieșind din originea biologică a lui, conținutul redus de substanțe minerale și proprietățile de adsorbție sporite. Impregnarea s-a efectuat prin amestecarea cărbunelui activ, preventiv uscat și cântărit, cu soluție apoasă de 5% Enoxil, preparatul Poviargol ce conține 1% nanoparticule de argint stabilizate cu polivinilpirolidonă și nanoparticule de Se stabilizate cu ser de bovine, partea de masă a nanoparticulelor fiind de 0,1%. Amestecul a fost lăsat timp de 24 ore la temperatura camerei apoi filtrat, spălat cu apă distilată și uscat în exsicator cu P₂O₅. Probele astfel obținute – CAN-17N-E, CAN-17N-O3-E - impregnate cu Enoxil, CAN-17N-P, CAN-17N-O3-P - impregnate cu

nanoparticule de argint și CAN-17N-S, CAN-17N-O3-S - impregnate cu nanoparticule de seleniu, au fost stocate pentru analiza cantitativă a componenților impregnați și pentru studiile microbiologice ulterioare.

Preparatele care conțin nanoparticule de Ag și Se au fost puse la dispoziție de către Institutul Compușilor Macromoleculari din Sankt-Petersburg, Federația Rusă.

În Tabelul 4.2 sunt prezentate rezultatele analizei spectroscopiei de adsorbție atomică a soluțiilor obținute la dizolvarea în amestec de acid sulfuric și azotic a reziduuului de calcinare a probelor studiate.

Tabelul 4.2. Conținutul de argint și seleniu în cărbunele activ modificat

CA	C(Ag), mg/g	C(Se), μg/g
CAN-17N	<0,001	<0,05
CAN-17N-O3	<0,001	<0,05
CAN-17N-P	1,48	<0,05
CAN-17N-O3-P	1,02	<0,05
CAN-17N-S	<0,001	17,14
CAN-17N-O3-S	<0,001	2,97

După cum se observă, cărbunele activ CAN-17N posedă o capacitate de adsorbție a nanoparticulelor mai mare în raport cu proba oxidată. Această diferență este mai evidentă în cazul adsorbției seleniului.

Studiul efectului microundelor asupra cărbunelui activ impregnat cu substanțe organice

Interacțiunea microundelor cu cărbunele activ duce la încălzirea rapidă, efectul fiind aplicat, după cum s-a menționat în capitolul 1, în procesele de regenerare și desorbție ale substanțelor organice. Totodată, un asemenea comportament poate duce la degradarea termică a substanțelor impregnate și interacțiunea fragmentelor nou formate cu suprafața CA [104]. În cazul când se urmărește regenerarea cărbunelui activ, acest proces constituie un dezavantaj, deoarece diminuează parametrii de adsorbție ai adsorbantului. Pe de altă parte, un astfel de comportament poate fi aplicat în funcționalizarea cărbunelui activ, introducând heteroatomi în structură. Reieșind din cele expuse s-a propus de a studia influența microundelor asupra CA impregnat cu substanțe organice. Pentru aceasta a fost ales cărbunele activ CAN-7, obținut în Laboratorul de Chimie Ecologică din coji de nuci prin activare cu acid fosforic. Pentru a lega substanța organică de suprafața CA prin legături chimice și a diminua volatilizarea acesteia la etapa inițială de încălzire, proba de cărbune activ a fost oxidată cu peroxid de hidrogen. Guanidina ($\text{HNC}(\text{NH}_2)_2$) a fost aleasă pentru impregnare reieșind din conținutul sporit de azot în structură și prezența grupărilor amine care manifestă caracter bazic, capabile de a forma legături chimice cu CA oxidat. Cărbunele

activ CAN-7 oxidat și impregnat cu guanidină a fost tratat cu microunde timp de 5 minute, puterea de ieșire a microundelor fiind de 450W [20].

Impregnarea cu guanidină și tratarea cu microunde a cărbunelui activ CAN-7 oxidat duce la modificări majore ai parametrilor de structură. Se constată o diminuare de 40 % a suprafeței specifice: de la 907 m²/g până la 543 m²/g [20]. Modificările produse se atestă în domeniul micro- și mezoporilor și practic nu influențează structura macroporilor, Figura 4.6.

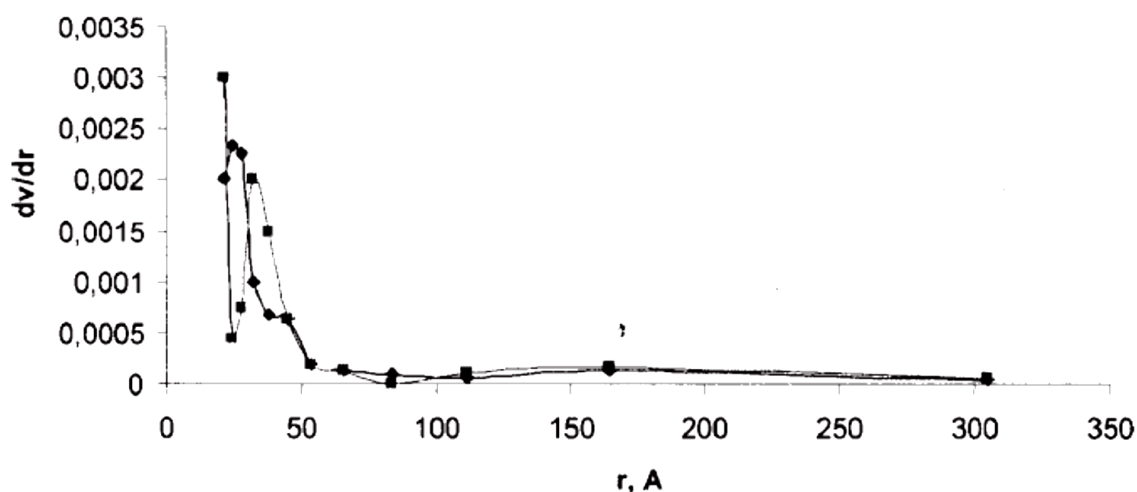


Fig. 4.6. Curbele de repartiție ale volumului porilor în funcție de rază pentru cărbunele CAN-7 oxidat (●) și modificat prin tratare cu microunde (■).

Suprafața mezoporilor se modifică de la 440 până la 250 m²/g, indicând o blocare a porilor cu produșii de degradare termică, deci o fixare a lor pe suprafață.

Datele obținute în acest studiu permit elucidarea unor aspecte a tratării cu microunde asupra cărbunilor activi impregnați cu substanțe organice: un regim cu o intensitate redusă a acțiunii microundelor permite descompunerea acestora în pori, produșii de degradare legându-se de carcasa CA. Blocarea porilor și diminuarea parametrilor de structură nu poate fi privită ca un neajuns, deoarece cel mai des, orice modificare dorită a structurii conduce la obținerea CA care vor fi utilizați în procese catalitice, adsorbție selectivă, suporturi pentru impregnări ulterioare – procese unde rolul decisiv îl are chimia suprafeței.

4.2 Adsorbția hidrogenului pe cărbuni activi

Un domeniu de perspectivă al utilizării CA, 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. Cu o capacitate calorică de 143,0 MJ/kg, hidrogenul se plasează pe primul loc, printre combustibilii tradiționali, densitatea de energie raportată la unitate de masă fiind de trei ori mai

mare decât a benzinei [217]. Însă, la o unitate de volum, densitatea energiei hidrogenului în condiții normale este de 3000 ori mai mică decât a benzinei [218]. Prin urmare este nevoie de o metodă fiabilă, necostisitoare și eficientă de stocare a hidrogenului care ar permite utilizarea lui în diverse sisteme energetice.

Pentru a consolida cercetările în această direcție, în 2003, Departamentul Energetic al SUA a elaborat criteriile tehnice și obiectivele de perspectivă pe care trebuie să le întrunească sistemele de stocare ale hidrogenului [219]. Obiectivul final presupune elaborarea unui procedeu care ar stoca cel puțin 6,0% de masă de hidrogen în 2010 și 9 % în 2015; în 2009 aceste criterii au fost revizuite și s-a propus ca până în această perioadă de a se obține materiale ce ar depozita 4,5% și 5,5% respectiv. Totodată, timpul de încărcare al rezervorului cu hidrogen trebuie să nu depășească 3 minute și sistemul trebuie să reziste cel puțin 1000 de cicluri încărcare - descărcare fără a-și schimba caracteristicile inițiale.

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 [220]. 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, la fel, este rapidă, însă entalpia de adsorbție este de -(1-10) kJ/mol, ca rezultat, hidrogenul la temperatura camerei se desoarbe spontan [221]. Calculele teoretice indică că o mărire a entalpiei de adsorbție a hidrogenului până la -(15-25) kJ/mol, va permite stocarea hidrogenului prin adsorbție fizică la temperatura camerei [219] și atingerea obiectivelor propuse. Studiul mecanismului de adsorbție al hidrogenului pe CA indică o eficiență pronunțată a adsorbției la temperatura camerei de către adsorbantii care conțin micropori cu dimensiuni de 7Å, această valoare micșorând-se odată cu ridicarea temperaturii [222].

Reieșind din cele expuse, au fost selectați o serie de CA cu o suprafață specifică sporită și structură microporoasă dezvoltată și efectuate măsurători ai adsorbției hidrogenului la 77K și $P = 0,1$ MPa. Pentru probele ale căror valoare a adsorbției a fost mai mare s-au măsurat și izotermele de adsorbție la 296 K. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.3.

Toate probele de CA posedă proprietăți pronunțate de adsorbție a hidrogenului la 77K, partea de masă a hidrogenului adsorbit fiind cuprinsă în intervalul 1,53-7,10 %, izotermele sunt complet reversibile, Anexa A.2.9. 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, procesul fiind mai bine descris de ecuația Langmuir.

Tabelul 4.3. Parametrii de adsorbție a hidrogenului și azotului la 77 K pe cărbuni activi

CA	V(N ₂), cm ³ /g	V _{mi} , %	V(H ₂), cm ³ /g	S _{BET} , m ² /g	S _L , m ² /g	m(H ₂), %
CAN-1K	1,207	49,21	1,015	1673,6	2300	7,10
CAN-2K	0,622	82,96	0,369	1315,1	1186	2,58
CAN-3K	1,100	29,64	0,371	1320,1	1266	2,60
CAN-4K	0,501	81,84	0,319	1083,0	952	2,07
CAN-17M	0,883	20,61	0,218	917,7	780	1,53
CAN-17N	1,567	16,59	0,378	1369,1	1371	2,65
CNK-1	0,591	72,93	0,392	1189,0	1240	2,74
CNK-2	0,503	66,20	0,464	927,0	1175	3,25
CNK-3	0,752	67,42	0,423	1321,0	1337	2,96
CNK-4	1,198	50,17	0,955	1807,0	1802	6,68
CNK-5	1,094	54,57	0,497	1693,0	1693	3,48
CVK-1	0,713	32,40	0,324	963,0	1018	2,27
CPK-1	0,481	68,19	0,394	916,0	1214	2,76
CSPK-1	0,566	67,84	0,543	1058,0	1470	3,80

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), Anexa A.1.17. După cum se observă, izotermele de adsorbție ale hidrogenului la 77K pe aceste probe se suprapun pe întregul interval P/P₀, indicând o capacitate de adsorbție similară. În același timp, izotermele de adsorbție ale azotului (77K) pe aceste probe, se suprapun doar în intervalul presiunilor relative 0,001-0,18, adică în regiunea umplerii microporilor. Repartiția volumului porilor, Figura 4.7, confirmă rezultatele din literatură, care indică contribuția ultramicroporilor în procesul de adsorbție al hidrogenului [223, 224]. Prezența ultramicroporilor de 6Å în ambele probe, Figura 4.7, explică similitudinea procesului de adsorbție a hidrogenului.

CA obținuți la activare cu acid fosforic (CAN-17M, CAN-17N) au o capacitate de adsorbție scăzută, chiar având o suprafața specifică mare; explicația vine din volumul scăzut al microporilor.

Din toată seria de CA studiată, 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 ale 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 CA, chiar și la 77K. Pentru obținerea valorilor mai sporite a energie de adsorbție este nevoie de a modifica chimia suprafeței CA, în același timp, păstrându-se volumul microporilor și suprafața specifică mare.

În Figura 4.8 sunt prezentate izotermele de adsorbție ale 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.

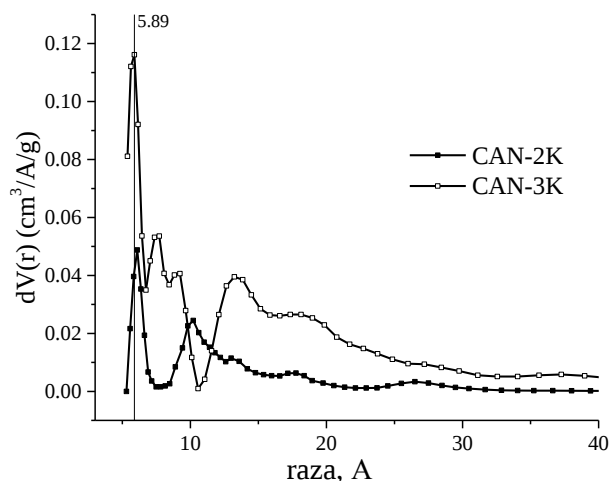


Fig. 4.7. Curbele de repartiție ale volumului porilor în funcție de rază pentru cărbunii activi CAN-2K și CAN-3K.

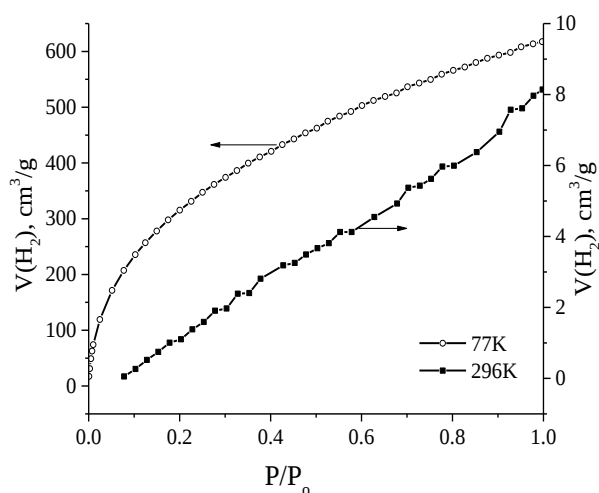


Fig. 4.8. Izotermele de adsorbție ale hidrogenului pe cărbunele activ CNK-4 la 77 K și 296 K.

4.3 Testări microbiologice a cărbunilor activi

Analizele microbiologice a probelor de CA impregnate cu preparatul Enoxil și nanoparticule de Ag și Se s-au efectuat pe bacteria Gram-negativ *E. Coli* și tulpinile de fungi - *Candida albicans*, codurile de catalogare din Colecția Americană de Culturi Tip (ATCC) - 25922 și 10231, respectiv. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.4. Metoda de analiză utilizată permite studiul cinetic al acțiunii preparatului asupra culturilor și stabilirea timpului în care preparatul manifestă

proprietăți bactericide. Curbele cinetice ale activității probelor sunt prezentate în Figurile 4.9 (*E. Coli*) și 4.10 (*Candida albicans*).

După cum se observă, numărul unităților formatoare de colonii (UFC) al bacteriilor *E. Coli*, în proba de control crește peste 24 ore, indicând la o lipsă a influenței factorilor externi. În același timp, concentrația fungilor *Candida albicans* se diminuează cu 30% timp de 24 ore.

Probele de CA impregnate cu nanoparticule au o acțiune întârziată asupra bacteriilor *E. 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 *E. 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 o activitate diferită a probelor de CA obținuți, prin urmare, făcând posibilă diversificarea domeniilor de aplicare ale lor.

Tabelul 4.4. Cinetica creșterii unităților formatoare de colonii *E. Coli* și *Candida albicans*

Proba	timpul de contact/ numărul mediu de colonii					
	10 min	30 min	60 min	4 ore	7 ore	24 ore
<i>E. coli</i> ATCC 25922						
control <i>E. coli</i>	256	264	245	239	-	277
CAN-17N-P	239	207	149	237	-	96
control <i>E. coli</i>	241	216	244	259	-	-
CAN-17N-S	237	236	168	47	-	-
control <i>E. coli</i>	302	-	-	-	-	-
CAN-17N	188	130	109	8	1	2
CAN-17N-E	315	300	100	8	7	1
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231						
control <i>C. albicans</i>	63	57	49	48	35	44
CAN-17N	38	41	41	63	33	19
CAN-17N-P	15	2	0	0	0	0
CAN-17N-S	45	45	56	52	38	18
CAN-17N-E	42	43	48	35	20	7

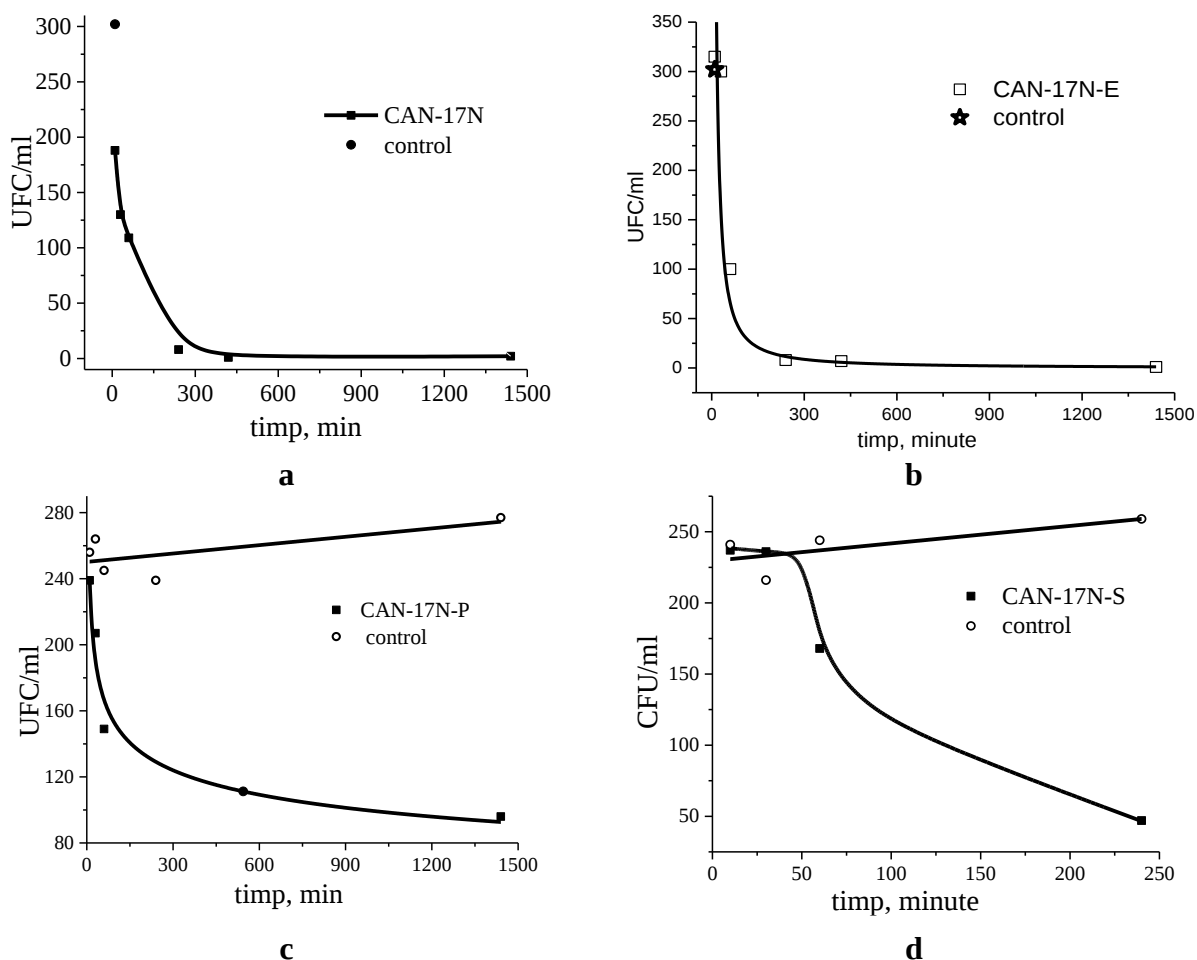


Fig. 4.9. Cinetica creșterii unităților formatoare de colonii *E. Coli* pe cărbunii activi: **a-** CAN-17N, **b-** CAN-17N-E, **c-** CAN-17N-P și **d-** CAN-17N-S.

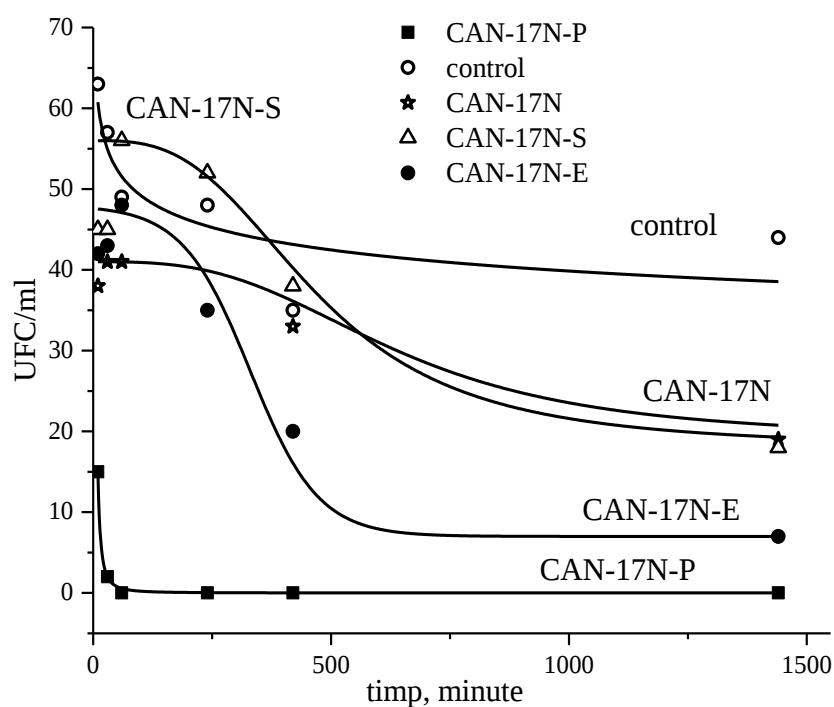


Fig. 4.10. Cinetica creșterii unităților formatoare de colonii *Candida albicans* pe CA studiați.

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 ale poluanților fiind cunoscute, însă, comportarea lor în sistemele acvatice locale necesită a fi studiată în condiții reale. Monitorizarea calității apelor din bazinele acvatice ale R. Moldova este efectuată de mai multe organizații, inclusiv de laboratorul de Chimie Ecologică al Institutului de Chimie AȘM, care are o experiență bogată de sinteză și regenerare a cărbunilor activi utilizați în diverse procese de tratare a apelor de suprafață și subterane. 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 ale apei potabile

Scopul acestui subcapitol a fost analiza calității apelor r. Nistru și a parametrilor fizico-chimici ai cărbunilor activi produși în Republica Moldova, inclusiv ai celor din laboratorul Chimie Ecologică, obiectivul final fiind utilizarea lor în procesele de potabilizare ale apelor reale. De asemenea la această etapă, au fost studiate procesele de regenerare termică și prin tratare cu microunde a cărbunilor activi, după utilizarea lor în filtre de purificare a apelor la stația de tratare 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 ai CA 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 CA studiați (Tabelul 4.5).

Tabelul 4.5 Parametrii de structură ai cărbunilor activi CAS-32 și AG-3

CA	S _{BET} , m ² /g	V _S , cm ³ /g	V _{mi} , cm ³ /g	r _{ef} , A	E _A , kJ/mol	După adsorbție	
						S _{BET} , m ² /g	V _S , cm ³ /g
AG-3	941,5	0,657	0,251	5,89	17,28	779,0	0,419
CAS-32	1605,8	0,867	0,639	6,20	16,36	1253,2	0,640

După aceasta, cărbunii au fost supuși regenerării prin metoda de încălzire clasică în cuptor electric și prin tratare cu microunde, rezultatele obținute fiind prezentate în Tabelul 4.6.

Tabelul 4.6. 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 MW

După cum se observă din Tabelul 4.6, procesul de regenerare decurge cu pierderi de masă (până la 30%) și micșorarea suprafeței specifice (până la 20%), însă trebuie de menționat, că pierderile de masă se datorează atât proceselor de oxidare ale 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 prin tratare 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.

În aceeași perioadă a fost monitorizată calitatea apei râului Nistru cu scopul elucidării poluanților prezenți și stabilirea valorilor medii a acestora, datele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.7. Rezultatele prezentate au fost obținute și colectate în laboratorul de analiză a S.A. *Apă-Canal*, Chișinău.

Pentru ambii cărbuni activi a fost determinat efectul lor asupra diminuării substanțelor organice din apă în condiții statice; în calitate de indice de referință s-a urmărit variația concentrației substanțelor oxidabile prezente în apă, prin măsurarea consumului chimic de oxigen (CCO).

Consumul chimic de oxigen este un parametru important în analiza apelor reziduale și a apelor de suprafață deoarece oferă informații despre gradul de poluare al apei cu materie organică. Determinarea oxidabilității pe cale chimică constă în stabilirea cantității de oxidant consumat, necesar pentru oxidarea substanțelor organice conținute într-un volum de apă.

Principiul metodei: după ce apa a contactat cu cărbunele activ timp de 24 ore la agitare continuă, apa a fost filtrată, iar substanțele organice prezente în apă au fost oxidate cu dicromat de potasiu în mediu de acid sulfuric la cald; excesul de dicromat fiind titrat cu sare Mohr în prezența feroinei ca indicator. În Figura 4.5 este prezentat graficul dependenței CCO în funcție de masa cărbunelui cu care a contactat apa. După cum se observă, cărbunele CAS-32 posedă o capacitate de adsorbție mult mai sporită, comparativ cu cărbunele AG-3, diferența ajungând până la 100%.

Tabelul 4.7. Rezultatele testării calității apei râului Nistru, stațiunea Vadul lui Vodă (ianuarie-mai, 2011)

Indice de calitate	perioada					CMA *
	ianuarie	februarie	martie	aprilie	mai	
pH, unit. de pH	7,95	8,20	8,59	8,49	8,18	>= 6,5- <= 9,5
Turbiditate	8,00	2,50	1,50	14,00	4,00	<= 5
Amoniac și ioni de amoniu, mg/dm³	0,08	0,08	0,06	0,07	0,07	0,50
Nitriți, mg/dm³	0,02	0,04	0,04	0,07	0,07	0,50
Nitrați, mg/dm³	7,8	9,7	9,7	9,7	8,00	50
Cloruri, mg/dm³	21,8	22,3	22,8	23,3	24,8	
Calciu, mg/dm³	68,1	72,1	70,1	70,1	69,2	Nu se normează
Magneziu, mg/dm³	17,0	17,0	18,2	18,2	17,0	Nu se normează
Fier total, mg/dm³	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,3
Sulfati, mg/dm³	-	75,9	77,9	78,0	75,7	500
Arseniu, µg/ dm³	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	10
Mangan, µg/ dm³	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	50
Cupru, mg/dm³	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	1,0
Crom, µg/dm³	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	
Nichel, µg/dm³	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	
Subst. organice oxidabile, mgO/dm³	3,28	2,90	2,72	3,28	3,12	
Consum chimic de oxigen, mgO/dm³	8,6	9,5	7,6	7,8	7,8	
Detergenți, mg/dm³	0,10	0,09	0,09	0,10	0,10	
Compuși fenolici, mg/dm³	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	
Pesticide, mg/dm³	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	
Produse petroliere, mg/dm³	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	

* - concentrația maximă admisibilă

Rezultatele obținute denotă o capacitate de adsorbție a cărbunelui activ autohton mult mai sporită decât a celui utilizat în prezent la stația de tratare a apelor, constatându-se o cantitate de două ori mai scăzută de substanțe organice rămase în apă după adsorbție (figura 4.11). Aceasta se datorează parametrilor superiori ai cărbunilor autohtoni (Tabelul 4.5). Utilizarea cărbunilor de producție locală ar permite utilizarea lor pe o perioadă mai îndelungată, micșorând în același timp cantitatea de clor necesară la etapa de clorurare secundară, ceea ce la rândul său, ar duce la eficientizarea procesului de tratare al apelor, micșorând cheltuielile și cantitatea de clor prezentă în apă [225].

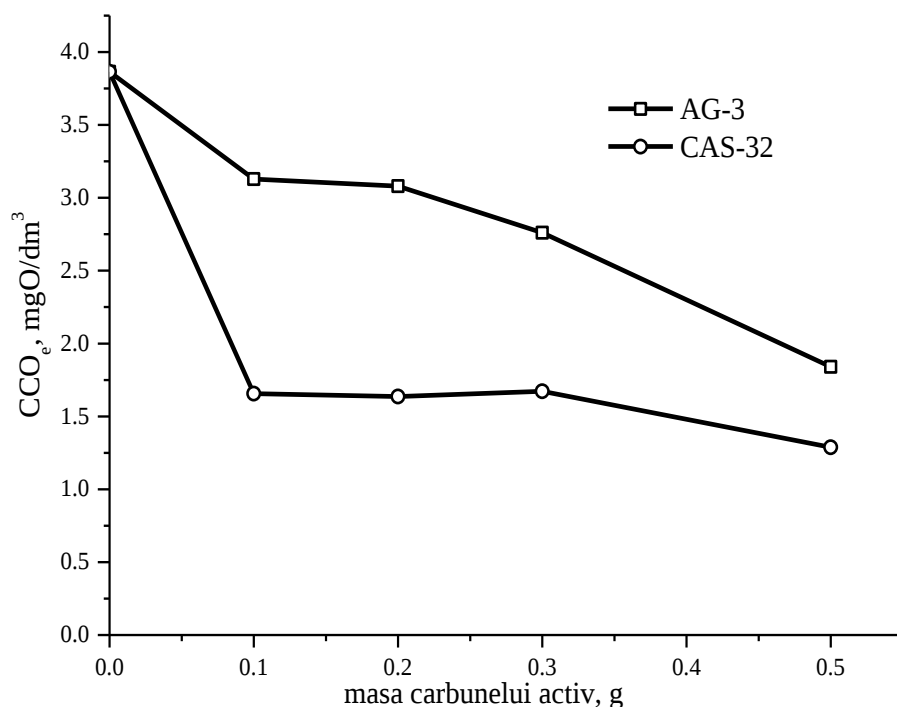


Fig. 4.11. Consumul chimic de oxigen după adsorbția pe cărbunii activi AG-3 și CAS-32.

Regenerarea cărbunilor activi după adsorbția coloranților

Pentru a studia posibilitatea regenerării cărbunilor activi saturați cu substanțe organice, au fost măsurate izotermele de adsorbție ale colorantului albastru de metilen pe cărbunele CAN-8, după care, acesta a fost supus regenerării în două regimuri: $P=450\text{ W}$, $t=5\text{ minute}$ și în condiții mai rigide: $P=1000\text{ W}$, $t=5\text{ minute}$ [226]. Cărbunele CAN-8 a fost obținut în laboratorul de Chimie Ecologică, prin activarea fizico-chimică cu vapori de apă a cojilor de nuci [227]. Rezultatele pierderilor de masă obținute în urma fiecărui ciclu de regenerare, sunt prezentate în Tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Pierderile de masă a cărbunelui activ la regenerare cu microunde

Condiții de regenerare	Regenerare ciclul I		Regenerare ciclul II	
	450W, 5min	1000W, 5min	450W, 5min	1000W, 5min
Pierderi de masă, %	1,40	4,20	3,68	4,64

Cum și era de așteptat, un regim mai agresiv de regenerare conduce la pierderi de masă mai mari. Aceste rezultate însă nu ne indică dacă a fost restabilită capacitatea de adsorbție a cărbunelui, pentru aceasta au fost măsurate izotermele de adsorbție a colorantului după fiecare ciclu de adsorbție, Figura 4.12.

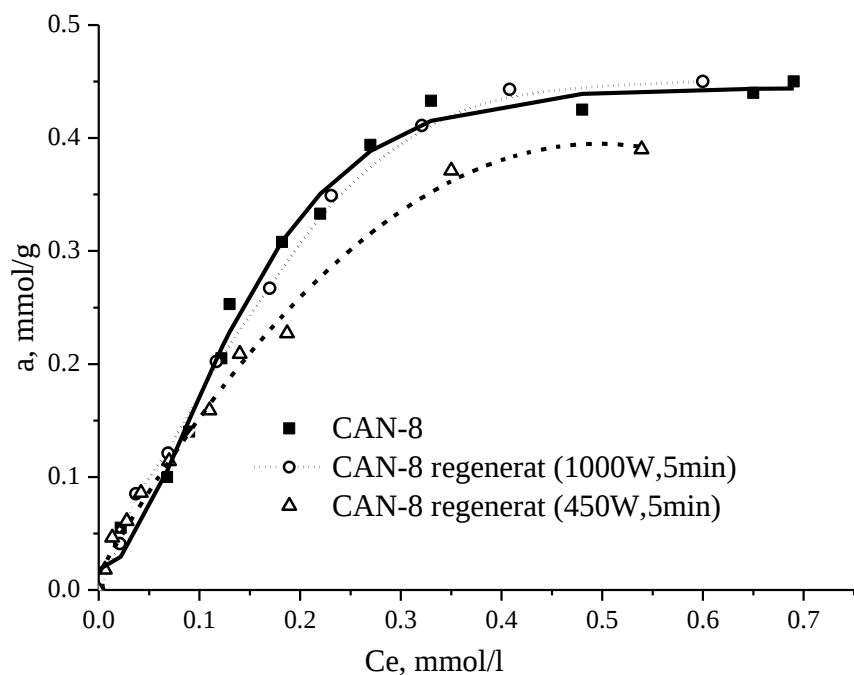


Fig. 4.12. Izotermele de adsorbție ale colorantului albastru de metilen pe cărbunele CAN-8 inițial și regenerat cu microunde.

CA regenerat în condiții mai blânde are o capacitate de adsorbție cu 15 % mai scăzută, în raport cu proba inițială, totodată, proba regenerată cu microunde la o putere de 1000W, are același potențial de adsorbție.

Un alt parametru monitorizat pe parcursul studiului a fost compoziția elementală a probei de cărbune până și după adsorbție și regenerare. Deoarece colorantul adsorbit conține atomi care nu se regăsesc în cantități majore în structura inițială a CA (azot și sulf), acești atomi pot fi folosiți ca markeri care ar indica dacă fragmentele de descompunere au fost sau nu eliminate în procesul de regenerare. Rezultatele analizei elementale sunt prezentate în Tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Analiza elementală a probelor de cărbune activ CAN-8 (după adsorbția colorantului) supuse regenerării

Proba	C	H	N	S
	%			
CAN-8	89,7	1,57	-	-
CAN-8R1, 450W,5min	91,87	1,26	1,05	-
CAN-8R1,1000W,5min	93,33	1,27	0,69	-
CAN-8R2, 450W,5min	88,42	1,609	0,908	1,37
CAN-8R2,1000W,5min	91,22	1,161	-	-
CAN-8+albastru de metilen	84,91	2,28	1,5	2,08

Datele obținute corelează cu cele prezentate mai sus - în condiții mai blânde de regenerare, o parte din fragmentele de degradare termică ale colorantului nu se elimină, blocând porii CA și micșorând capacitatea lui de adsorbție. Totodată, aceste date confirmă rezultatele prezentate în subcapitolul 4.3, referitor la degradarea termică incompletă ale substanțelor organice din structura CA și formarea legăturilor chimice cu carcasa adsorbantului.

4.5 Concluzii la capitolul 4

Rezultate obținute și prezentate în capitolul 4 permit formularea următoarelor concluzii:

- ozonarea este un procedeu eficient de modificare a chimiei suprafeței cărbunilor activi care permite formarea grupelor cu caracter acid pe suprafață;
- un regim cu o intensitate redusă a acțiunii microundelor permite descompunerea substanțelor organice în pori, produșii de degradare legându-se de carcasa cărbunelui activ, proces care duce la introducerea heteroatomilor în structura CA;
- cărbunii activi obținuți prin activare cu hidroxid de potasiu prezintă adsorbanți microporoși cu un potențial sporit de adsorbție a hidrogenului la 77 K;
- adsorbția hidrogenului are loc în ultramicropori cu dimensiuni mai mici de 7 Å;
- cărbunii activi impregnați cu materiale biologice active – Enoxil, nanoparticule de Ag sau Se, au proprietăți bactericide pronunțate;
- tratarea cu microunde permite regenerarea rapidă și eficientă a cărbunilor activi, micșorând timpul și consumul de energie;
- parametrii cărbunilor activi după regenerare cu microunde nu suferă modificări esențiale, în unele cazuri, chiar sporind proprietățile de adsorbție.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Lucrarea prezentată cuprinde un studiu amplu al procedeeelor 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 procedeeelor 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. Procedeu 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 ai procesului: contribuția majoră asupra suprafeței specifice a cărbunilor activi este determinată de dimensiunile particulelor materiei prime (52%) și concentrația agentului de activare (37%) [172].
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 cu tratare cu microunde [154, 159].
 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 [171].
 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 [221, 224].
 8. Cărbunii activi impregnați cu preparate biologice 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 al 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 [225-227].

RECOMANDĂRI PRACTICE

1. 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 atingerii 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 ale 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.
2. 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 ale particulelor și o agitare continuă. Pentru a intensifica această etapă se recomandă o încălzire suplimentară a amestecului.
3. 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.
4. 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 rezultat din combinarea 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.
5. Procedul de regenerare a cărbunilor activi prin tratare cu microunde poate fi implementat 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 posibil de a prevedea comportarea altor materiale în condiții similare.

Bibliografie

1. White RJ (ed.). Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. 433 p.
2. Cretescu I. et. al. Low-cost sorbents for the removal of acid dyes from aqueous solutions. In: Process Safety and Environmental Protection, 2017, In Press.
3. Singh S. et. al. Microwave Processing of Materials and Applications in Manufacturing Industries: A Review. In: Materials and Manufacturing Processes, 2014, vol. 30(1), p. 1–29.
4. Chandrasekaran S., Ramanathan S., Basak T. Microwave food processing—A review. In: Food Research International, 2013, vol. 52(1), p. 243–261.
5. Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K. R. Desai. A brief review: Microwave assisted organic reaction. In: Applied Science Research, 2012, vol. 4(1), p. 645–661.
6. Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Microwave assisted organic synthesis-a review. In: Tetrahedron, 2001, vol. 57, p. 9225.
7. Jones D. et. al. Microwave heating applications in environmental engineering—a review. In: Resources, Conservation and Recycling, 2002, vol. 34(2), p. 75–90.
8. Zlotorzynski A. The Application of Microwave Radiation to Analytical and Environmental Chemistry. In: Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2006, vol. 25(1), p. 43–76.
9. Kitchen H. J. et. al. Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing. In: Chemical Reviews, 2014, vol. 114(2), p. 1170–1206.
10. Lupașcu T. Cărbuni activi din materii prime vegetale. Chișinău: Știința, 2004. 224 p.
11. Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. Activated carbon. 1st ed. Amsterdam, Boston: Elsevier, 2006. 536 p.
12. Committee On Microwave Processing Of Materials: An Emerging Industrial Technology National Materials Advisory Board Commission On Engineering And Technical Systems National Research Council. Microwave processing of materials. Washington, D.C.: National Academy Press, 1994. 165 p.
13. Radovic L.R., Schobert H. H. Energy and Fuels in Society. New York: McGraw-Hill, 1992. 468 p.
14. Guo J., Lua A. Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. In: Carbon, 2000, vol. 38(14), p. 1985–1993.
15. Kong Y., Cha C. Reduction of NO_x adsorbed on char with microwave energy. In: Carbon, 1996, vol. 34(8), p. 1035–1040.
16. Bradshaw S., Van Wyk E., de Swardt J. Preliminary economic assessment of microwave regeneration of activated carbon for the carbon in pulp process. In: Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1997, vol. 32(3), p. 131–144.
17. Jou G.-J. Application of activated carbon in a microwave radiation field to treat trichloroethylene. In: Carbon, 1998, vol. 36(11), p. 1643–1648.
18. Menéndez J. et. al. Thermal treatment of active carbons: A comparison between microwave and electrical heating. In: Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1999, vol. 34(3), p. 137–143.
19. Menéndez J. et. al. Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments. In: Carbon, 1999, vol. 37(7), p. 1115–1121.

20. Lupascu T., Ciobanu M., Botan V., **Petuhov O.** Investigation of Modified Activated Carbons Structural Parameters and Adsorption Capacity. In: *Revista de Chimie*, 2009, vol. 60(7), p. 711–713.
21. Menéndez J. et. al. Microwave heating processes involving carbon materials. In: *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91(1), p. 1–8.
22. Kunbin Yang et. al. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. In: *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, p. 6163–6169.
23. Xin-hui D. et. al. Preparation of activated carbon from *Jatropha* hull with microwave heating: Optimization using response surface methodology. In: *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92(3), p. 394–400.
24. Wei Li et. al. Preparation of activated carbon from coconut shell chars in pilot-scale microwave heating equipment at 60kW. In: *Waste Management*, 2009, vol. 29(2), p. 756–760.
25. Zhao-qiang Z. et. al. Optimization the Preparation of Activated Carbon from Walnut Shell with Microwave Heating Using Response Surface Methodology, p. 183–190.
26. Wang T., Tan S., Liang C. Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl_2 activation. In: *Carbon*, 2009, vol. 47(7), p. 1880–1883.
27. Ahmed M., Theydan S. Adsorption of p-chlorophenol onto microporous activated carbon from *Albizia lebbek* seed pods by one-step microwave assisted activation. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 100, p. 253–260.
28. Ferrera-Lorenzo N. et. al. KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar–Agar industry. In: *Fuel Processing Technology*, 2014, vol. 121, p. 25–31.
29. Ahmed M., Theydan S. Microporous activated carbon from *Siris* seed pods by microwave-induced KOH activation for metronidazole adsorption. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 99, p. 101–109.
30. Chen H., Hashisho Z. Fast preparation of activated carbon from oil sands coke using microwave-assisted activation. In: *Fuel*, 2012, vol. 95, p. 178–182.
31. Ji Y. et. al. Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation. In: *Applied Surface Science*, 2007, vol. 254(2), p. 506–512.
32. Kong J. et. al. Preparation and characterization of activated carbon from leather waste microwave-induced pyrophosphoric acid activation. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 104, p. 710–713.
33. Kubota M., Hata A., Matsuda H. Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating. In: *Carbon*, 2009, vol. 47(12), p. 2805–2811.
34. Kundu A. et. al. Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating. In: *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 105, p. 420–427.
35. Li W. et. al. Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation. In: *Industrial Crops and Products*, 2008, vol. 27(3), p. 341–347.
36. Lin Q., Cheng H., Chen G. Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, vol. 93, p. 113–119.

37. Liu Q.-S. et. al. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. In: *Industrial Crops and Products*, 2010, vol. 31(2), p. 233–238.
38. Maldhure A., Ekhe J. Preparation and characterizations of microwave assisted activated carbons from industrial waste lignin for Cu(II) sorption. In: *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 168(3), p. 1103–1111.
39. Namazi A., Grant Allen D., Jia C. Microwave-assisted pyrolysis and activation of pulp mill sludge. In: *Biomass and Bioenergy*, 2015, vol. 73, p. 217–224.
40. Njoku V., Foo K., Hameed B. Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. In: *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 215–216, p. 383–388.
41. Deng H. et. al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. In: *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 163(3), p. 373–381.
42. Hui Deng et. al. Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 182(1-3), p. 217–224.
43. Foo K., Hameed B. Microwave assisted preparation of activated carbon from pomelo skin for the removal of anionic and cationic dyes. In: *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 173(2), p. 385–390.
44. Foo K., Hameed B. Microwave-assisted preparation of oil palm fiber activated carbon for methylene blue adsorption. In: *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 166(2), p. 792–795.
45. Foo K., Hameed B. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. In: *Biomass and Bioenergy*, 2011, vol. 35(7), p. 3257–3261.
46. Foo K., Hameed B. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation. In: *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, p. 9794–9799.
47. Foo K., Hameed B. Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. In: *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 170(1), p. 338–341.
48. Foo K., Hameed B. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K₂CO₃ activation. In: *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, p. 9814–9817.
49. Foo K., Hameed B. Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: Effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance. In: *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 184, p. 57–65.
50. Foo K., Hameed B. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K₂CO₃ activation using microwave heating. In: *Bioresource Technology*, 2012, vol. 111, p. 425–432.
51. Foo K., Hameed B. Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: Influence of operational parameters. In: *Bioresource Technology*, 2012, vol. 103(1), p. 398–404.
52. Foo K., Hameed B. Porous structure and adsorptive properties of pineapple peel based activated carbons prepared via microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, vol. 148(1), p. 191–195.

53. Foo K., Hameed B. Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation. In: *Bioresource Technology*, 2012, vol. 112, p. 143–150.
54. Foo K., Hameed B. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. In: *Bioresource Technology*, 2012, vol. 104, p. 679–686.
55. Ahmed M., Theydan S. Microwave assisted preparation of microporous activated carbon from Siris seed pods for adsorption of metronidazole antibiotic. In: *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 214, p. 310–318.
56. Foo K., Hameed B. Preparation of activated carbon by microwave heating of langsat (*Lansium domesticum*) empty fruit bunch waste. In: *Bioresource Technology*, 2012, vol. 116, p. 522–525.
57. Foo K., Hameed B. Textural porosity, surface chemistry and adsorptive properties of durian shell derived activated carbon prepared by microwave assisted NaOH activation. In: *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 187, p. 53–62.
58. Foo K., Lee L., Hameed B. Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse by microwaveassisted activation for the remediation of semi-aerobic landfill leachate. In: *Bioresource Technology*, 2013, vol. 134, p. 166–172.
59. Foo K., Lee L., Hameed B. Preparation of banana frond activated carbon by microwave induced activation for the removal of boron and total iron from landfill leachate. In: *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 223, p. 604–610.
60. Xiao X. et. al. Preparation of activated carbon from Xinjiang region coal by microwave activation and its application in naphthalene, phenanthrene, and pyrene adsorption. In: *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, vol. 53, p. 160–167.
61. Gao Q. et. al. Preparation and characterization of activated carbon from wool waste and the comparison of muffle furnace and microwave heating methods. In: *Powder Technology*, 2013, vol. 249, p. 234–240.
62. He X. et. al. Influence of KOH/Coke Mass Ratio on Properties of Activated Carbons Made by Microwave-Assisted Activation for Electric Double-Layer Capacitors. In: *Energy Fuels*, 2010, vol. 24(6), p. 3603–3609.
63. He X. et. al. Facile preparation of mesoporous carbons for supercapacitors by one-step microwave-assisted ZnCl₂ activation. In: *Materials Letters*, 2013, vol. 94, p. 158–160.
64. Hejazifar M. et. al. Microwave assisted preparation of efficient activated carbon from grapevine rhytidome for the removal of methyl violet from aqueous solution. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, vol. 92(1), p. 258–266.
65. Hoseinzadeh Hesas R. et. al. Comparison of oil palm shell-based activated carbons produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 104, p. 176–184.
66. Hoseinzadeh Hesas R. et. al. Preparation of granular activated carbon from oil palm shell by microwave-induced chemical activation: Optimisation using surface response methodology. In: *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, vol. 91(12), p. 2447–2456.
67. Huang L. et. al. Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC). In: *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 171(3), p. 1446–1453.
68. Yagmur E. Preparation of low cost activated carbons from various biomasses with microwave energy. In: *J Porous Mater*, 2012, vol. 19(6), p. 995–1002.

69. Issa A. et. al. Fast activation of natural biomasses by microwave heating. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 21, p. 230–238.
70. Menéndez J., Inganzo M., Pis J. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. In: *Water Research*, 2002, vol. 36(13), p. 3261–3264.
71. Girgis B., Yunis S., Soliman A. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. In: *Materials Letters*, 2002, vol. 57(1), p. 164–172.
72. Girgis B., El-Hendawy A.-N. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, vol. 52(2), p. 105–117.
73. Hoseinzadeh Hesas R. et. al. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 100, p. 1–11.
74. Deng H. et. al. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 166(2-3), p. 1514–1521.
75. Zaini M., Kamaruddin M. Critical issues in microwave-assisted activated carbon preparation. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 101, p. 238–241.
76. Pert E. et. al. Temperature Measurement during Microwave Processing: The significance of Thermocouple Effects: The Significance of Thermocouple Effects. In: *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, vol. 84(9), p. 1981–1986.
77. Salema A., Ani F. Microwave-assisted pyrolysis of oil palm shell biomass using an overhead stirrer. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, vol. 96, p. 162–172.
78. Durka T. et. al. On the accuracy and reproducibility of fiber optic (FO) and infrared (IR) temperature measurements of solid materials in microwave applications. In: *Meas. Sci. Technol.*, 2010, vol. 21(4), p. 45108.
79. Dabrowski A. et. al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. In: *Chemosphere*, 2005, vol. 58(8), p. 1049–1070.
80. Karim M., Das A., Lee S. Treatment of colored effluent of the textile industry in Bangladesh using zinc chloride treated indigenous activated carbons. In: *Analytica chimica acta*, 2006, vol. 576(1), p. 37–42.
81. Haimour N., Emeish S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. In: *Waste management (New York, N.Y.)*, 2006, vol. 26(6), p. 651–660.
82. Xin-hui D. et. al. Comparison of activated carbon prepared from *Jatropha* hull by conventional heating and microwave heating. In: *Biomass and Bioenergy*, 2011, vol. 35(9), p. 3920–3926.
83. Izquierdo M. et. al. Modifications to the surface chemistry of low-rank coal-based carbon catalysts to improve flue gas nitric oxide removal. In: *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, vol. 33(4), p. 315–324.
84. Szymański G. et. al. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. In: *Carbon*, 2002, vol. 40(14), p. 2627–2639.
85. Faria P., Órfão J., Pereira M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. In: *Water Research*, 2004, vol. 38(8), p. 2043–2052.
86. Maroto-Valer M. et. al. Thermal regeneration of activated carbons saturated with ortho- and meta-chlorophenols. In: *Thermochimica Acta*, 2006, vol. 444(2), p. 148–156.

87. Foo K., Hameed B. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. In: *Advances in colloid and interface science*, 2009, vol. 149(1-2), p. 19–27.
88. Alvarez P. et. al. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. In: *Water Research*, 2004, vol. 38(8), p. 2155–2165.
89. Silva M. et. al. Preliminary feasibility study for the use of an adsorption/bio-regeneration system for molinate removal from effluents. In: *Water Research*, 2004, vol. 38(11), p. 2677–2684.
90. Ania C. et. al. Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration. In: *Carbon*, 2004, vol. 42(7), p. 1383–1387.
91. C.O. Ania, J.B. Parra, J.A. Mene'ndez, J.J. Pis. Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals. In: *Water Research*, 2007, vol. 41(15), p. 3299–3306.
92. Ania C. et. al. Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, vol. 85(1-2), p. 7–15.
93. Mao H. et. al. Constant power and constant temperature microwave regeneration of toluene and acetone loaded on microporous activated carbon from agricultural residue. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 21, p. 516–525.
94. Cha C., Carlisle C. Microwave Process for Volatile Organic Compound Abatement. In: *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2001, vol. 51(12), p. 1628–1641.
95. Coss P., Cha C. Microwave Regeneration of Activated Carbon Used for Removal of Solvents from Vented Air. In: *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, vol. 50(4), p. 529–535.
96. Price D., Schmidt P. Microwave Regeneration of Adsorbents at Low Pressure- Experimental Kinetics Studies. In: *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, 1997, vol. 32, p. 145–154.
97. Dehdashti A. et. al. Regeneration of granular activated carbon saturated with gaseous toluene by microwave irradiation. In: *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 2010, vol. 34, p. 49–58.
98. Price D., Schmidt P. VOC Recovery through Microwave Regeneration of Adsorbents: Comparative Economic Feasibility Studies. In: *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1998, vol. 48(12), p. 1146–1155.
99. Ondon B. et. al. Effect of microwave heating on the regeneration of modified activated carbons saturated with phenol. In: *Appl Water Sci*, 2014, vol. 4(4), p. 333–339.
100. Yanlong Sun et. al. Regeneration of activated carbon saturated with chloramphenicol by microwave and ultraviolet irradiation. In: *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 320, p. 264–270.
101. Xin-hui D. et. al. Regeneration of microwave assisted spent activated carbon: Process optimization, adsorption isotherms and kinetics. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2012, vol. 53, p. 53–62.
102. Liu X. et. al. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation. In: *Carbon*, 2004, vol. 42(2), p. 415–422.
103. Mohamad Nor N., Sukri M., Mohamed A. Development of high porosity structures of activated carbon via microwave-assisted regeneration for H₂S removal. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, vol. 4(4), p. 4839–4845.

104. E. Çalışkan et. al. Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: revising conventional wisdom. In: *Journal of environmental management*, 2012, vol. 102, p. 134–140.
105. Mushtaq F., Mat R., Ani F. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, vol. 39, p. 555–574.
106. Gupta M, Wai L. *Microwaves and metals*. Singapore, Hoboken NJ: John Wiley & Sons, 2007. 228 p.
107. Lam S., Chase H. A Review on Waste to Energy Processes Using Microwave Pyrolysis. In: *Energies*, 2012, vol. 5(12), p. 4209–4232.
108. Foo K., Hameed B. A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation. In: *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 193-194, p. 404–409.
109. Foo K., Hameed B. A rapid regeneration of methylene blue dye-loaded activated carbons with microwave heating. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, vol. 98, p. 123–128.
110. Liu C.-C., Walters A., Vannice M. Measurement of electrical properties of a carbon black. In: *Carbon*, 1995, vol. 33(12), p. 1699–1708.
111. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials. In: *Carbon letters*, 2014, vol. 15(1), p. 15–24.
112. Fidalgo B., Arenillas A., Menéndez J. Influence of porosity and surface groups on the catalytic activity of carbon materials for the microwave-assisted CO₂ reforming of CH₄. In: *Fuel*, 2010, vol. 89(12), p. 4002–4007.
113. Liu X. et. al. Temperature measurement of GAC and decomposition of PCP loaded on GAC and GAC-supported copper catalyst in microwave irradiation. In: *Applied Catalysis A: General*, 2004, vol. 264(1), p. 53–58.
114. Motasemi F., Afzal M. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 28, p. 317–330.
115. Arshad Adam Salema, Salema A., Ani F. Microwave induced pyrolysis of oil palm biomass. In: *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102(3), p. 3388–3395.
116. Demirbaş A. Fuel Characteristics of Olive Husk and Walnut, Hazelnut, Sunflower, and Almond Shells. In: *Energy Sources*, 2010, vol. 24(3), p. 215–221.
117. Kar Y. Co-pyrolysis of walnut shell and tar sand in a fixed-bed reactor. In: *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102(20), p. 9800–9805.
118. Cagnon B., Py X., Guillot A. Carbonization kinetics of coconut shell and plum stone. In: *Rambla de la Thermodynamique*, 2004,
119. Cagnon B. et. al. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. In: *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100(1), p. 292–298.
120. Clark TF, Lathrop E. C. (eds.). *Nut shells and fruit pits their composition, availability, agricultural and industrial uses*, 1953. 48 p.
121. Petrov N, Budinova T, Razvigorova M, Minkova V (eds.). *Preparation of activated carbons from cherry stones, apricot stones and grape seeds for removal of metal ions from water*, 1999. p. 46-50 p.
122. Callum A.S. Hill. *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*. Bangor: John Wiley & Sons Ltd, 2006. 262 p.

123. Brevet de invenție de scurtă durată. MD 391 Z 2012.01.31 Dispozitiv pentru măsurarea temperaturii în cuptor cu microunde / Lupașcu T, Maftuleac A, **Petuhov O.**, Cererea depusă 2011.06.30, BOPI nr. 6/2011.
124. Capart R., Khezami L., Burnham A. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. In: *Thermochimica Acta*, 2004, vol. 417(1), p. 79–89.
125. Saha B., Maiti A., Ghoshal A. Model-free method for isothermal and non-isothermal decomposition kinetics analysis of PET sample. In: *Thermochimica Acta*, 2006, vol. 444(1), p. 46–52.
126. Vlaev L., Markovska I., Lyubchev L. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. In: *Thermochimica Acta*, 2003, vol. 406(1-2), p. 1–7.
127. Celik C., Burnak N. A systematic approach to the solution of the design optimization problem. In: *Total Quality Management*, 2010, vol. 9(1), p. 101–108.
128. Hasenkamp T., Arvidsson M., Gremyr I. A review of practices for robust design methodology. In: *Journal of Engineering Design*, 2009, vol. 20(6), p. 645–657.
129. McEwan W., Belavendram N., Abou-Ali M. Taguchi Methods and Expert Systems in Fabrication Design // Taguchi methods and expert systems in fabrication design. In: *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 1992, vol. 53(1), p. 47–61.
130. Roy R. A primer on the Taguchi method. 2nd ed. Dearborn MI: Society of Manufacturing Engineers, 2010. p. xii, 304 p.
131. Mishra R., Sharma A. Microwave–material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, vol. 81, p. 78–97.
132. Ahmed M. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015,
133. Calvo E. et. al. Microwave synthesis of micro-mesoporous activated carbon xerogels for high performance supercapacitors. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, vol. 168, p. 206–212.
134. Hashisho Z. et. al. Role of functional groups on the microwave attenuation and electric resistivity of activated carbon fiber cloth. In: *Carbon*, 2009, vol. 47(7), p. 1814–1823.
135. Luiggi N., Barreto W. Parametrization of the relaxation time in crystalline graphite. In: *Phys. Rev. B*, 1986, vol. 34(4), p. 2863–2871.
136. Song et. al. Electronic properties of graphite nanotubes from galvanomagnetic effects. In: *Phys. Rev. Lett.*, 1994, vol. 72(5), p. 697–700.
137. Jiang J. et. al. Electron–phonon interaction and relaxation time in graphite. In: *Chem. Phys. Lett.*, 2004, vol. 392(4-6), p. 383–389.
138. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Full graphitization of amorphous carbon by microwave heating. In: *RSC Adv*, 2016, vol. 6(29), p. 24667–24674.
139. Macias C. et. al. Synthesis of Porous and Mechanically Compliant Carbon Aerogels Using Conductive and Structural Additives. In: *Gels*, 2016, vol. 2(1), p. 4.
140. Błażewicz S., Świątkowski A., Trznadel B. The influence of heat treatment on activated carbon structure and porosity. In: *Carbon*, 1999, vol. 37(4), p. 693–700.
141. Kercher A., Nagle D. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. In: *Carbon*, 2003, vol. 41(1), p. 15–27.
142. Yin Y., Zhang J., Sheng C. Effect of pyrolysis temperature on the char micro-structure and reactivity of NO reduction. In: *Korean J. Chem. Eng.*, 2009, vol. 26(3), p. 895–901.

143. Emmerich F. Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons. In: Carbon, 1995, vol. 33(12), p. 1709–1715.
144. **Petuhov O.**, Lupaşcu T. Thermal analysis and modelling study of carbon activation processes. Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 25 - 28 August 2015, Ljubljana.
145. **Petuhov O.**, Lupaşcu T. Application of thermal analysis in modeling processes of obtaining activated carbon, Ecological & Environmental Chemistry-2017, 6th International Conference, March 2-3, 2017 Chisinau, Republic of Moldova.
146. 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.
147. Kennedy L., Vijaya J., Sekaran G. Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation. In: Ind. Eng. Chem. Res., 2004, vol. 43(8), p. 1832–1838.
148. Soleimani M., Kaghazchi T. Agricultural Waste Conversion to Activated Carbon by Chemical Activation with Phosphoric Acid. In: Chem. Eng. Technol., 2007, vol. 30(5), p. 649–654.
149. 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.
150. Vyazovkin S., Wight C. A. Kinetics in solids. In: Annual review of physical chemistry, 1997, vol. 48, p. 125–149.
151. 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.
152. Ortega A. The kinetics of solid-state reactions toward consensus, Part 2: Fitting kinetics data in dynamic conventional thermal analysis. In: Int. J. Chem. Kinet., 2002, vol. 34(3), p. 193–208.
153. Ortega A. The kinetics of solid-state reactions toward consensus, Part 3. Searching for consistent kinetic results: SCTA vs. conventional thermal analysis. In: Int. J. Chem. Kinet., 2002, vol. 34(4), p. 223–236.
154. **Petuhov O.**, Lupaşcu 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, Republic of Moldova.
155. Wang Q. et. al. Reactivity and Kinetic Analysis of Biomass during Combustion. In: Energy Procedia, 2012, vol. 17, p. 869–875.
156. Cai J., Bi L. Precision of the Coats and Redfern Method for the Determination of the Activation Energy without Neglecting the Low-Temperature End of the Temperature Integral. In: Energy Fuels, 2008, vol. 22(4), p. 2172–2174.
157. Li C., Suzuki K. Kinetic analyses of biomass tar pyrolysis using the distributed activation energy model by TG/DTA technique. In: J Therm Anal Calorim, 2009, vol. 98(1), p. 261–266.
158. Açıkalın K. Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock. In: J Therm Anal Calorim, 2011, vol. 105(1), p. 145–150.
159. **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.

160. Šimon P. Single-step kinetics approximation employing non-Arrhenius temperature functions. In: *J Therm Anal Calorim*, 2005, vol. 79(3), p. 703–708.
161. Vyazovkin S. Model-free kinetics. In: *J Therm Anal Calorim*, 2006, vol. 83(1), p. 45–51.
162. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, vol. 11(9), p. 1966–2005.
163. Montane D., Torne-Fernandez V., Fierro V. Activated carbons from lignin: Kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. In: *Chemical Engineering Journal*, 2005, vol. 106(1), p. 1–12.
164. Tsamba A., Yang W., Blasiak W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. In: *Fuel Processing Technology*, 2006, vol. 87(6), p. 523–530.
165. Colomba D. B. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. In: *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, vol. 34(1), p. 47–90.
166. Gregg S, Kenneth S.W. Sing. Adsorption, Surface Area, & Porosity. 2nd ed.: Academic Press, 1982.
167. Ahmadpour A., Do D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. In: *Carbon*, 1997, vol. 35(12), p. 1723–1732.
168. Lua A., Yang T. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. In: *Journal of colloid and interface science*, 2005, vol. 290(2), p. 505–513.
169. Zhang H., Yan Y., Yang L. Preparation of activated carbon from sawdust by zinc chloride activation. In: *Adsorption*, 2010, vol. 16(3), p. 161–166.
170. Ubago-Pérez R. et. al. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, vol. 92(1-3), p. 64–70.
171. **Petuhov O.**, Lupaşcu T. Effects of activation scheme on porous properties of prepared by microwave treatment activated carbons. Ukrainian Conference with international participation dedicated to the 85th anniversary of the birthday of Academician of NAS of Ukraine A.A. Chuiko "Chemistry, Physics and Technology of Surface ", Kyiv, Ukraine, 13–15 May 2015, p.12.
172. **Petuhov O.** Application of Taguchi optimization method in the preparation of activated carbon by microwave treatment. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2015, vol. 10(1), p. 95–103.
173. Peter A. Thrower (ed.). *Chemistry and physics of carbon*. New-York and Basel: Marcel Dekker, 1989.
174. Tcaci M., Himcinschi C., Nastas R., **Petuhov O.** et. al. Non-destructive Characterization of Modified Activated Carbon. In: *Revista de Chimie*, 2011, vol. 62(7), p. 727–731.
175. Stuart B. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. Chichester: Wiley, 2004. 244 p.
176. Kuptsov AH, Zhizhin GN. *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers*: Elsevier, 1998. 571 p.
177. Radovic LR. *Chemistry and physics of carbon*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007. 262 p.
178. Larkin P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*: Elsevier, 2011. 239 p.
179. Peña J. et. al. The use of microwave and FTIR spectroscopy for the characterisation of carbon blacks modified with stabilisers. In: *Polymer Degradation and Stability*, 2001, vol. 74(1), p. 1–24.

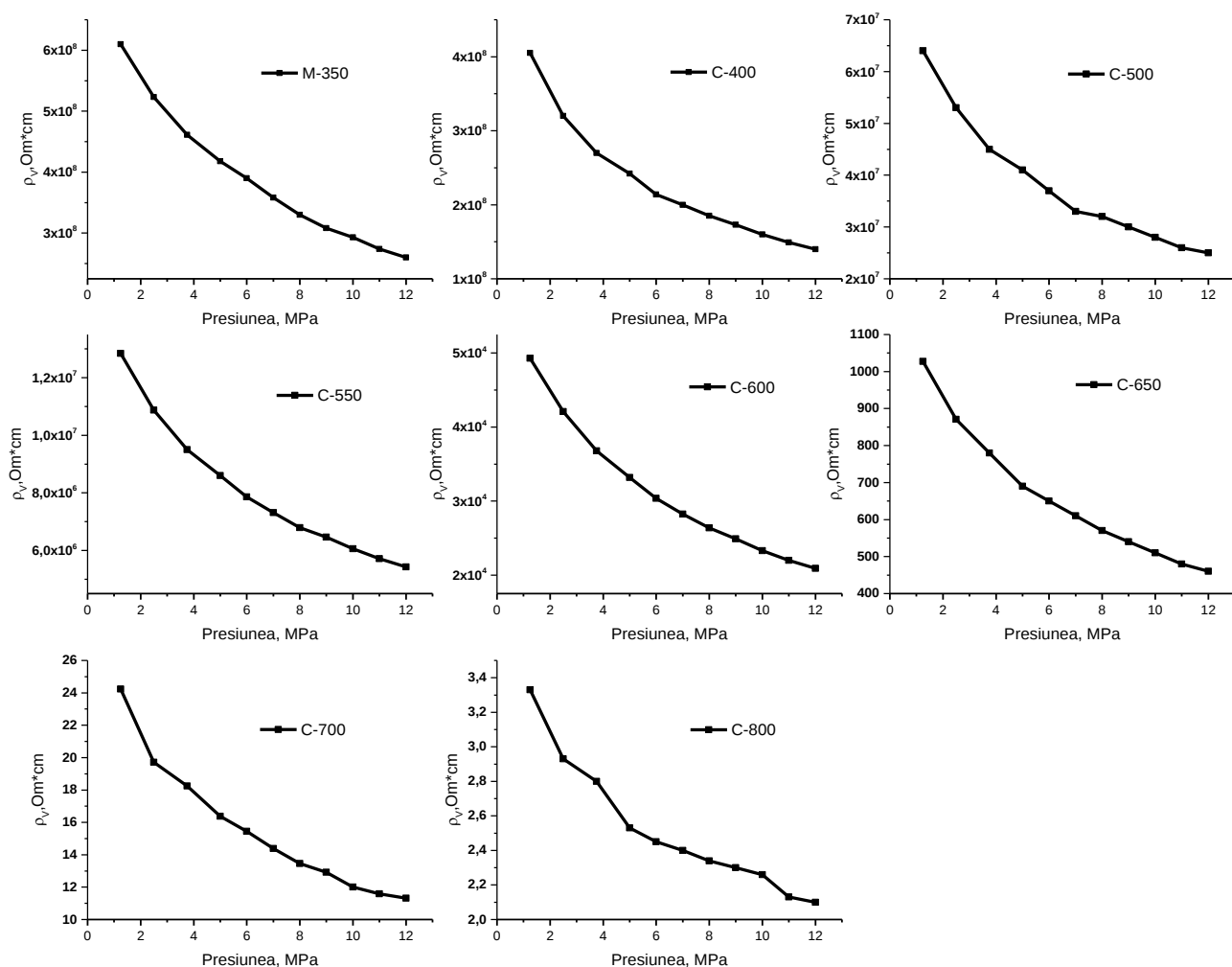
180. Ohno K. et. al. The effect of cooperative hydrogen bonding on the OH stretching-band shift for water clusters studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and density functional theory. In: Physical chemistry chemical physics PCCP, 2005, vol. 7(16), p. 3005–3014.
181. Puziy A. et. al. Synthetic carbons activated with phosphoric acid. In: Carbon, 2002, vol. 40(9), p. 1493–1505.
182. Xu J. et. al. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄. In: Applied Surface Science, 2014, vol. 320, p. 674–680.
183. Yakout S., Sharaf El-Deen G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. In: Arabian Journal of Chemistry, 2016, vol. 9, p. S1155-S1162.
184. Kumar A., Jena H. Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. In: Results in Physics, 2016, vol. 6, p. 651–658.
185. Tang, Oka. Infrared Spectroscopy of H₃O⁺: The nu₁ Fundamental Band. In: Journal of molecular spectroscopy, 1999, vol. 196(1), p. 120–130.
186. Huang Y., Ma E., Zhao G. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. In: Industrial Crops and Products, 2015, vol. 69, p. 447–455.
187. Laksaci H. et. al. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. In: Journal of Cleaner Production, 2017, vol. 147, p. 254–262.
188. Köseoğlu E., Akmil-Başar C. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. In: Advanced Powder Technology, 2015, vol. 26(3), p. 811–818.
189. Chen L. et. al. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Reedy Grass Leaves by Chemical Activation with KOH. In: AMR, 2014, vol. 881-883, p. 579–583.
190. Tzvetkov G. et. al. Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications. In: Powder Technology, 2016, vol. 299, p. 41–50.
191. Nastas R. et. al. Modificarea structurii chimice a suprafeței cărbunilor activi vegetali. In: Revista de Chimie, 2008, vol. 59(2), p. 159–164.
192. Pradhan B., Sandle N. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. In: Carbon, 1999, vol. 37(8), p. 1323–1332.
193. Gómez-Serrano V. et. al. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy. In: Carbon, 1999, vol. 37(10), p. 1517–1528.
194. Sutherland I. et. al. Effects of ozone oxidation on carbon black surfaces. In: J Mater Sci, 1996, vol. 31(21), p. 5651–5655.
195. Lota G. et. al. The application of activated carbon modified by ozone treatment for energy storage. In: J Solid State Electrochem, 2016, vol. 20(10), p. 2857–2864.
196. Valdes H., Sanchez-Polo M., Zaror A. Effect of ozonation on the activated carbon surface chemical properties and on 2-mercaptobenzothiazole adsorption. In: Latin American applied research, 2003, vol. 33(3), p. 219–223.
197. Valdés H. et. al. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. In: Langmuir, 2002, vol. 18(6), p. 2111–2116.

198. Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. Adsorbent–Adsorbate Interactions in the Adsorption of Cd(II) and Hg(II) on Ozonized Activated Carbons. In: *Environ. Sci. Technol.*, 2002, vol. 36(17), p. 3850–3854.
199. Gómez-Serrano V. et. al. Formation of oxygen complexes by ozonation of carbonaceous materials prepared from cherry stones. In: *Carbon*, 2002, vol. 40(4), p. 513–522.
200. Mawhinney D., Yates J. FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K — Direct COOH formation. In: *Carbon*, 2001, vol. 39(8), p. 1167–1173.
201. Chiang H.-L., Chiang P., Huang C. Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene. In: *Chemosphere*, 2002, vol. 47(3), p. 267–275.
202. Jaramillo J., Álvarez P., Gómez-Serrano V. Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups. In: *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256(17), p. 5232–5236.
203. Gómez-Serrano V. et. al. Formation of oxygen structures by ozonation of carbonaceous materials prepared from cherry stones. In: *Carbon*, 2002, vol. 40(4), p. 523–529.
204. Mawhinney D., Yates J. FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K — Direct COOH formation. In: *Carbon*, 2001, vol. 39(8), p. 1167–1173.
205. Kim J.-H., Min B.-G. Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotube by Treatment with Dry Ozone Gas for the Enhanced Dispersion and Adhesion in Polymeric Composites. In: *Carbon letters*, 2010, vol. 11(4), p. 298–303.
206. Alvarez P. et. al. Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. In: *Journal of colloid and interface science*, 2005, vol. 283(2), p. 503–512.
207. Arevalo-Fester J. Efficiency Study of Silver Nanoparticles (AgNPs) Supported on Granular Activated Carbon against *Escherichia coli*. In: *jnmr*, 2014, vol. 1(2).
208. Srinivasan N., Shankar P., Bandyopadhyaya R. Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection. In: *Carbon*, 2013, vol. 57, p. 1–10.
209. Wang W. et. al. Synthesis and characterization of Ag nanoparticles decorated mesoporous sintered activated carbon with antibacterial and adsorptive properties. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 647, p. 1007–1012.
210. Egorova E.M., Kubatiev A.A., Schvets V.I. (eds.). *Biological Effects of Metal Nanoparticles*. Cham: Springer International Publishing, 2016. 295 p.
211. Li X. et. al. Preparation and antibacterial performance testing of Ag nanoparticles embedded biological materials. In: *Applied Surface Science*, 2015, vol. 330, p. 237–244.
212. Zhao Y. et. al. Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum impregnation. In: *Applied Surface Science*, 2013, vol. 266, p. 67–72.
213. Karnib M. et. al. The Antibacterial Activity of Activated Carbon, Silver, Silver Impregnated Activated Carbon and Silica Sand Nanoparticles against Pathogenic *E. coli* BL21. In: *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci.*, 2013, vol. 2(4), p. 20–30
214. Khan Z. et. al. Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method. In: *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 2011, vol. 82(2), p. 513–517.
215. Kim J. et. al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. In: *Nanomedicine nanotechnology, biology, and medicine*, 2007, vol. 3(1), p. 95–101.
216. Lupașcu L. et. al. Antimicrobial activity of the autochthonous compound Enoxil. In: *JBiSE*, 2010, vol. 03(08), p. 758–762.

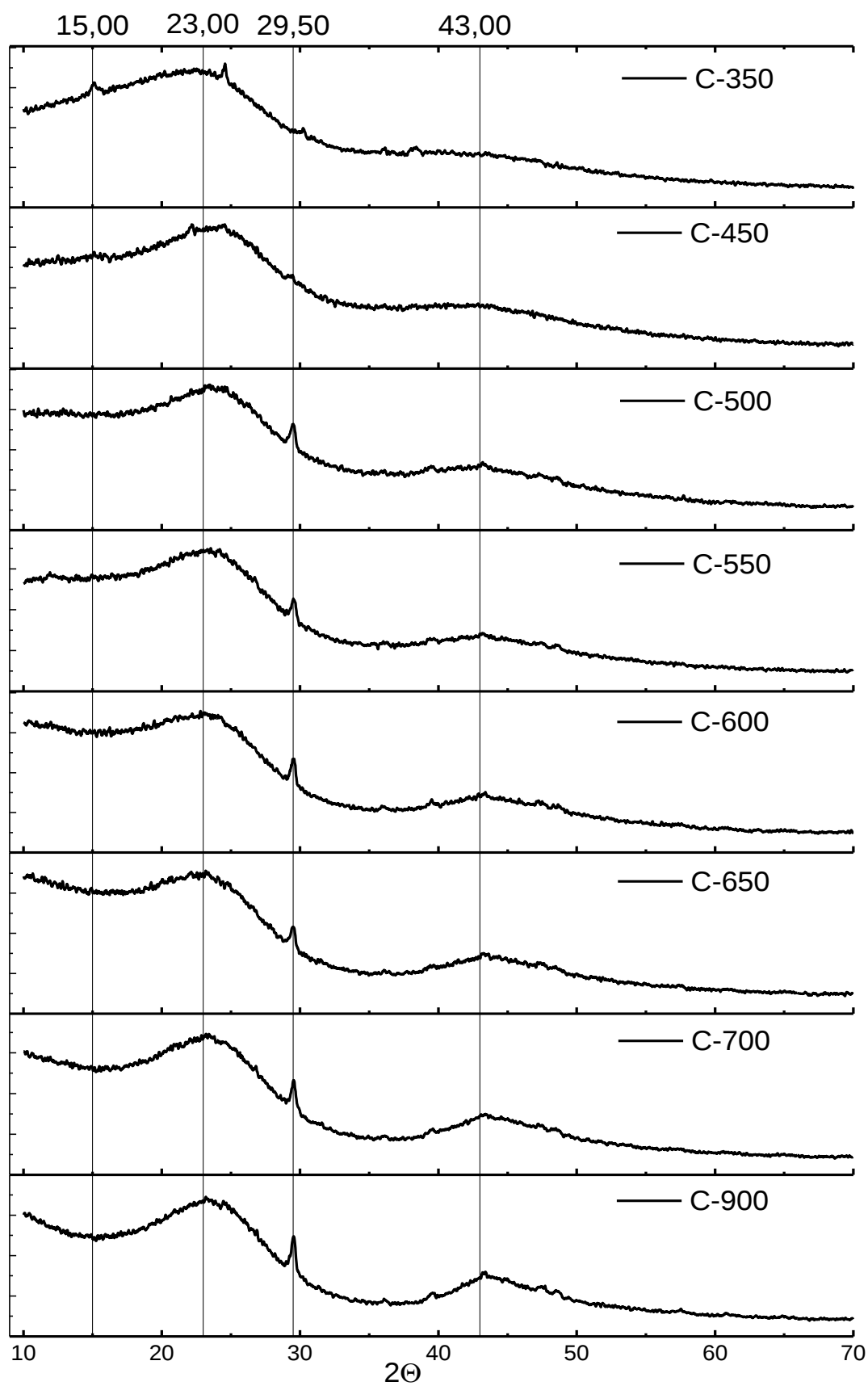
217. Demirel Y. *Energy: Production, Conversion, Storage, Conservation, and Coupling (Green Energy and Technology)* // Energy. London: Springer London, 2012. 528 p.
218. Durbin D., Malardier-Jugroot C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38(34), p. 14595–14617.
219. Xia Y., Yang Z., Zhu Y. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: Advancement and challenges. In: *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1(33), p. 9365–9381.
220. Niaz S., Manzoor T., Pandith A. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 50, p. 457–469.
221. **Petuhov O.**, Lupașcu T. Hydrogen adsorption properties of microwave activated carbons. The XVIII-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chisinau, October 8-9, 2015, p.122.
222. Alcañiz-Monge J., Román-Martínez M. Upper limit of hydrogen adsorption on activated carbons at room temperature: A thermodynamic approach to understand the hydrogen adsorption on microporous carbons. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 112(1-3), p. 510–520.
223. He L. et. al. Investigation of morphology and hydrogen adsorption capacity of disordered carbons. In: *Carbon*, 2014, vol. 80, p. 82–90.
224. **Petuhov O.** Comparative study of hydrogen and nitrogen adsorption onto microwave activated carbon. Chemistry, Physics and Technology of Surface 17–18 May 2016 Kyiv.
225. **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, decembrie 2012.
226. **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, november 6-7, 2008 Chisinau, Moldova.
227. **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.

ANEXE

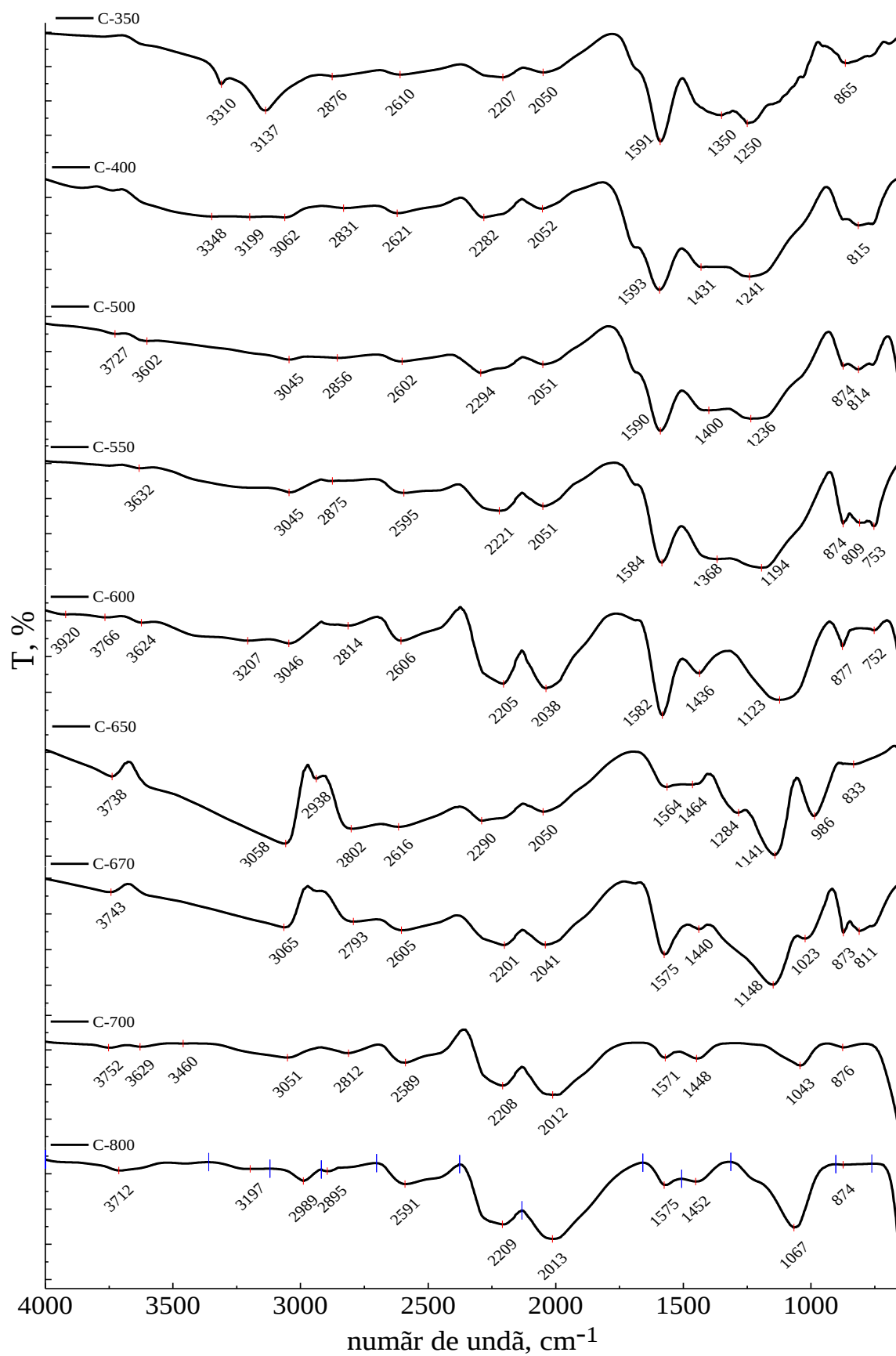
Anexa 1. Materiale suplimentare la capitolul 3



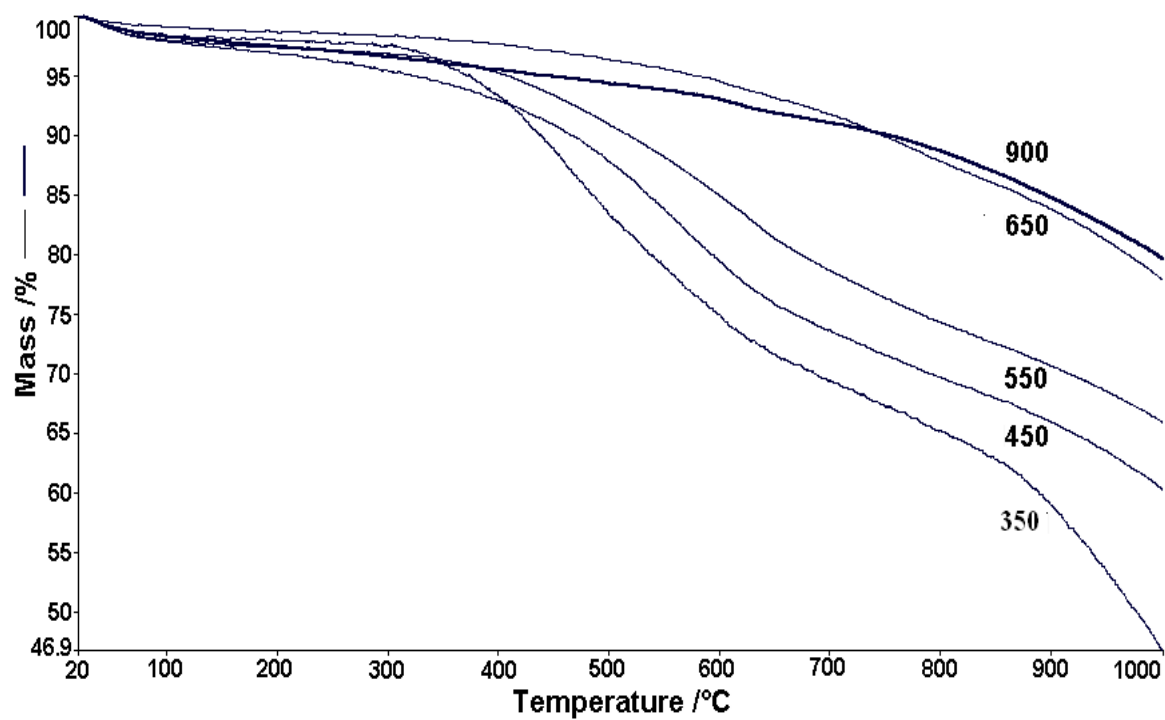
Anexa A.1.1. Rezistența electrică a pulberilor de cărbune în funcție de presiunea de comprimare.



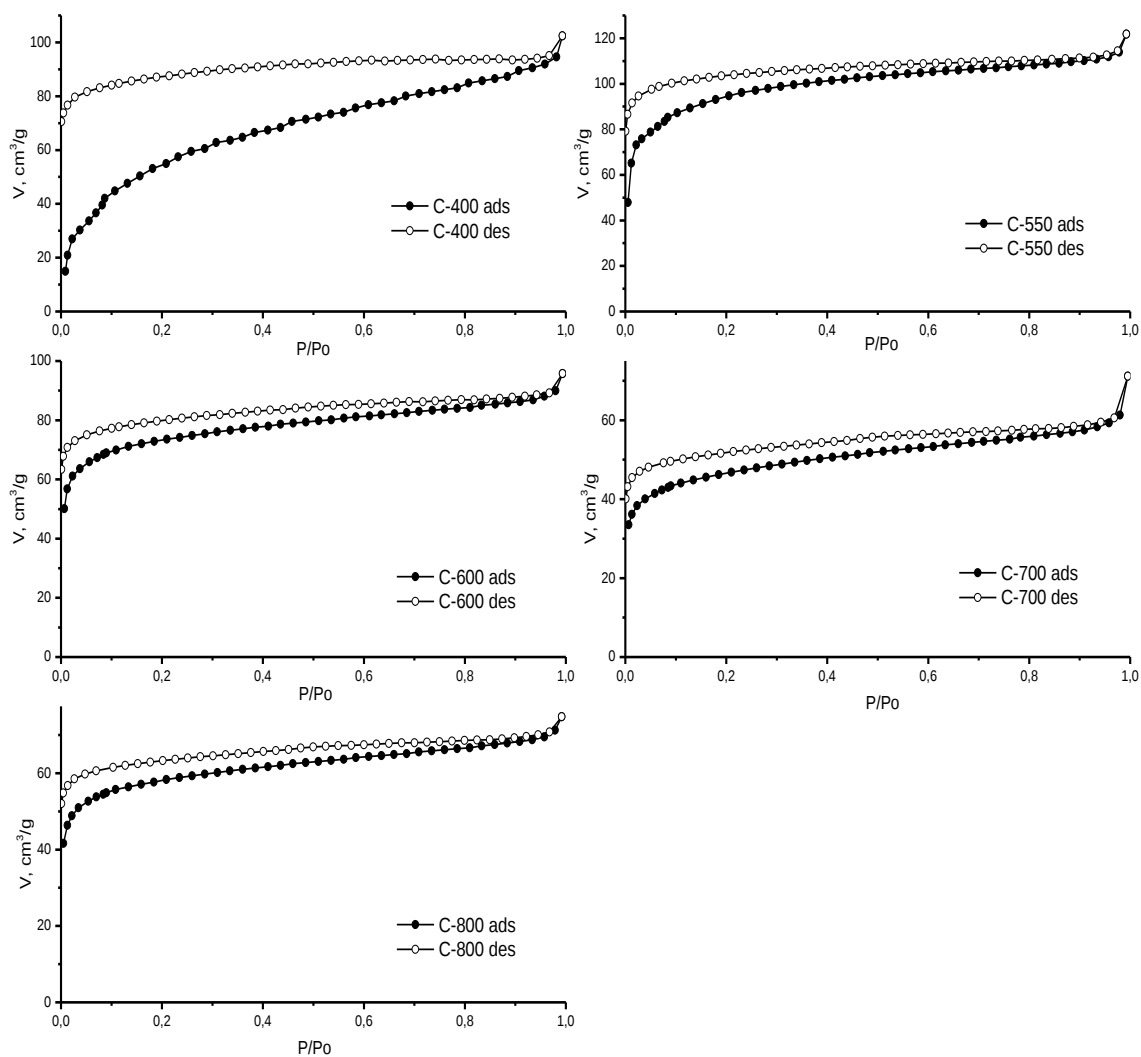
Anexa A.1.2 Difracția razelor X pe pulberi de cărbune.



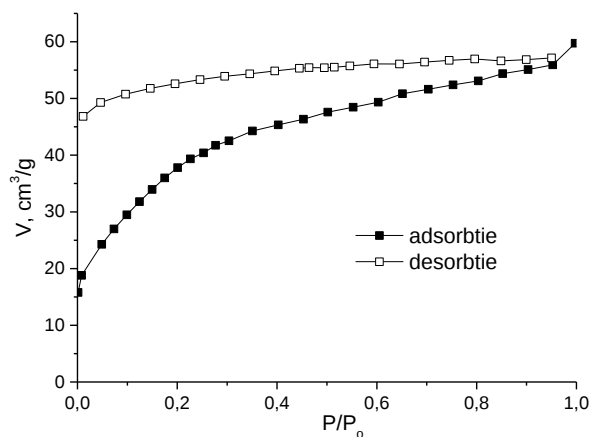
Anexa A.1.3. Spectrele IR (ATR) ale carbonizatului cojilor de nuci obținut în intervalul 350-900 °C.



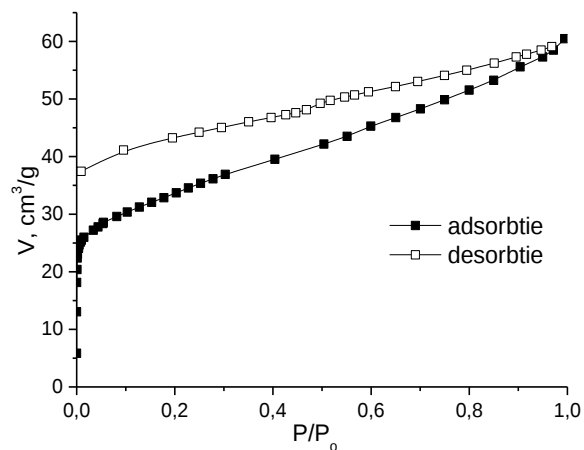
Anexa A.1.4. Curbele termoanalitice de pierdere a masei carbonizatului cojilor de nuci obținut în intervalul 350-900 °C.



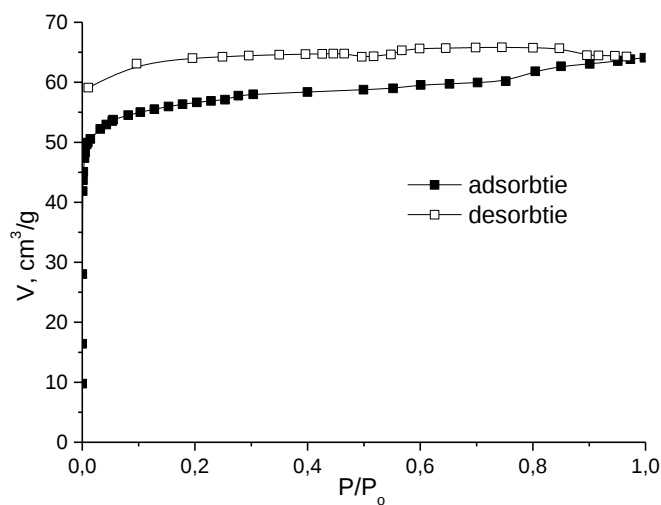
Anexa A.1.5. Izotermele de adsorbție ale azotului la 77K pe carbonizatul cojilor de nuci obținut în intervalul 350-900 °C.



a



b



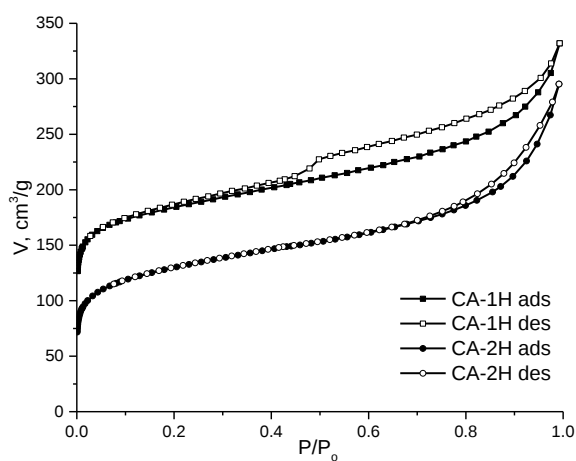
c

Anexa A.1.6. Izotermele de adsorbție ale azotului pe:

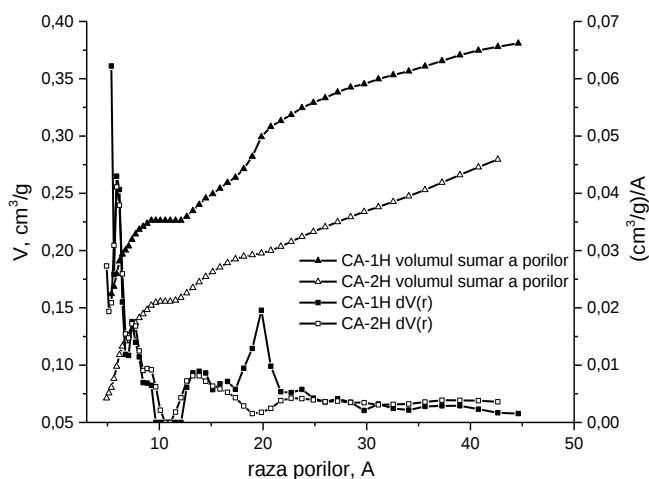
a- mangal din sâmburi de caise
($t=15$ min, $T=350$ °C)

b- CA-M1 obținut la activare cu oxigen
($t=15$ min, $T=500$ °C,
 $v_{\text{aer}}=240$ ml/min)

c- CA-M2 obținut la activare cu oxigen
($t=15$ min, $T=500$ °C, $v_{\text{aer}}=550$
ml/min).

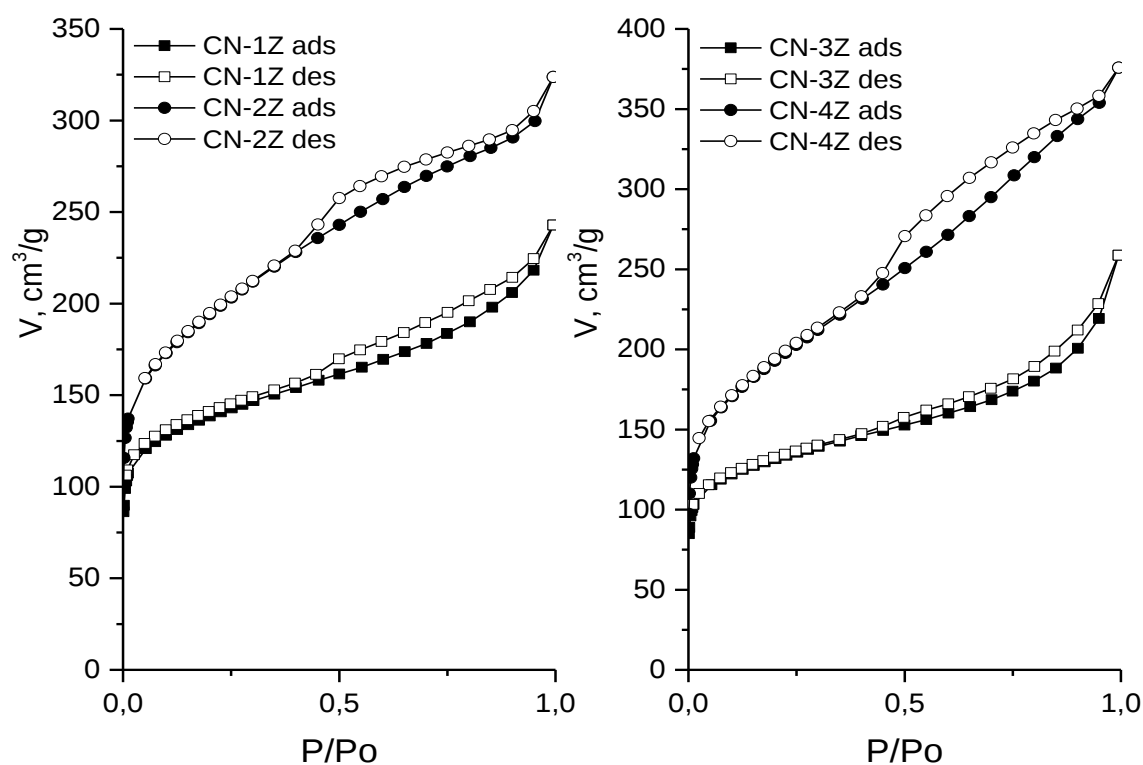


a

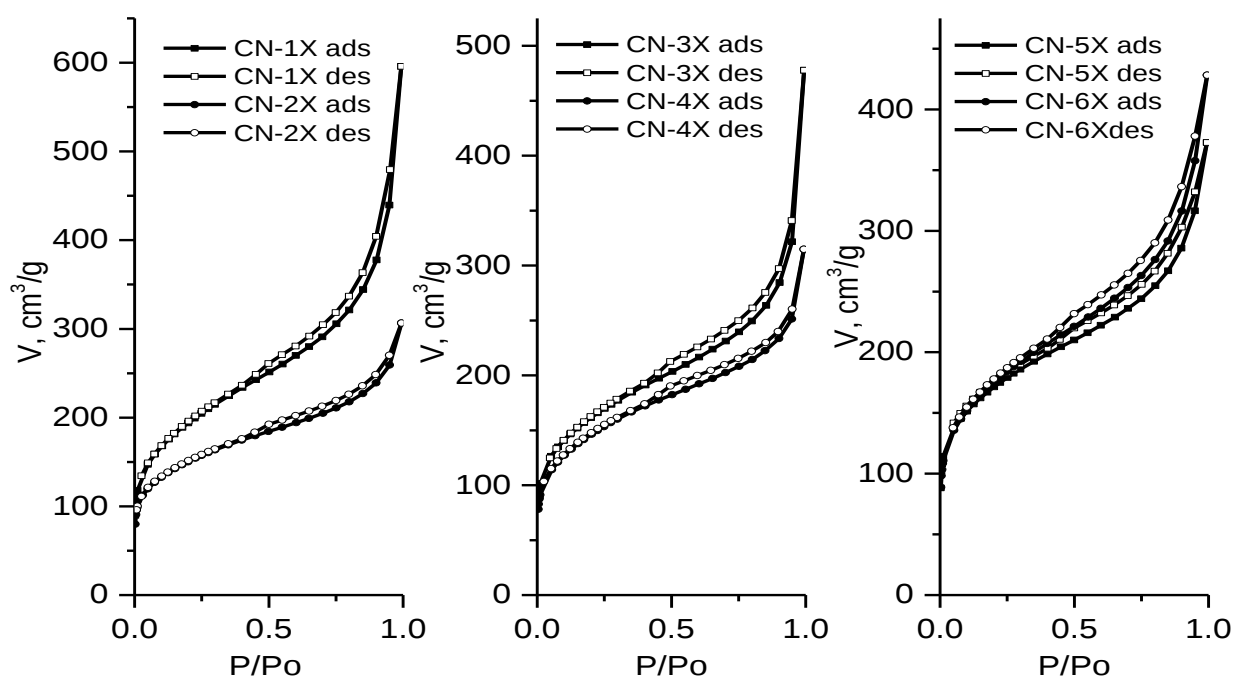


b

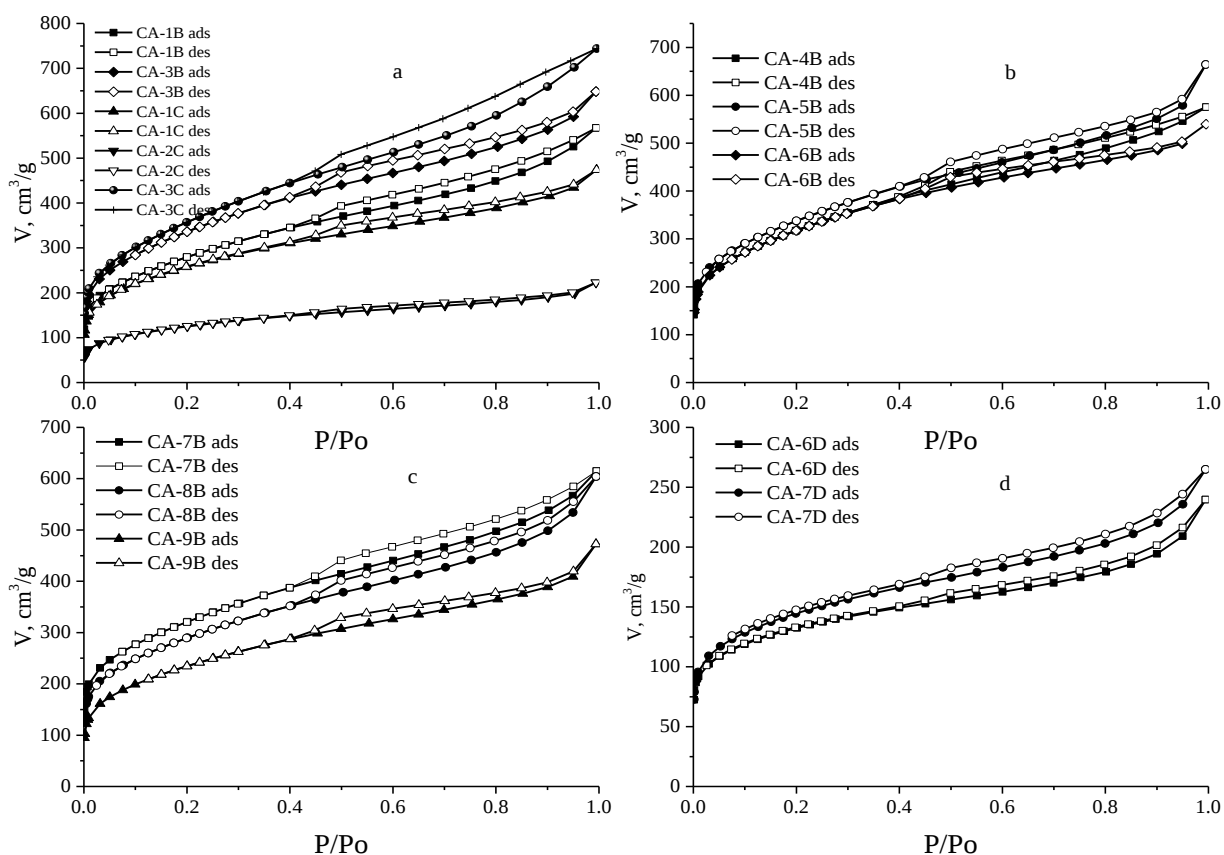
Anexa A.1.7. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului (a) și repartitia volumului porilor în funcție de rază (b) pe CA obținuți la activare cu vapori de apă.



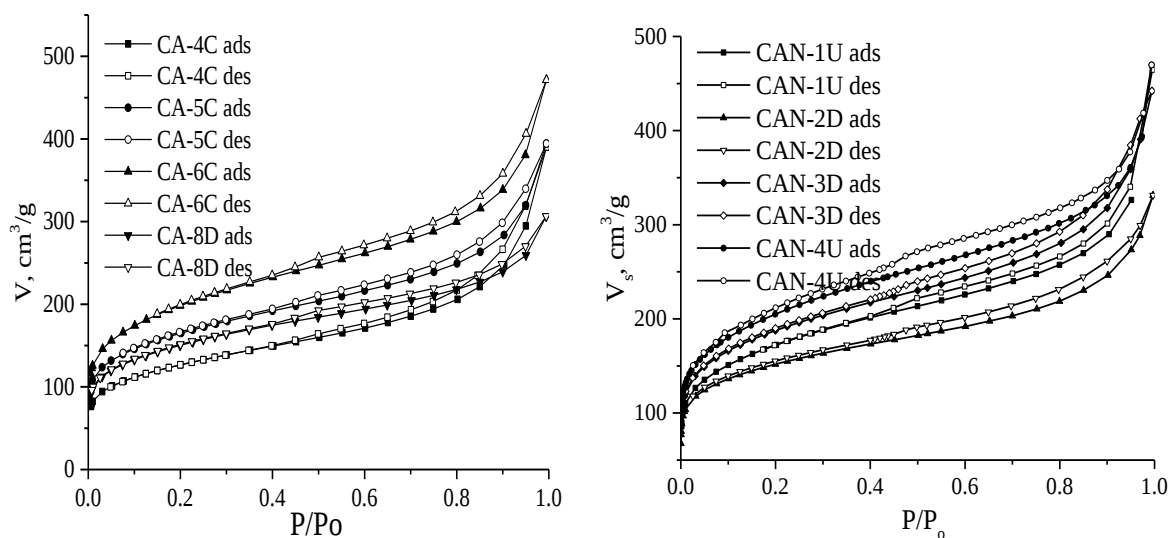
Anexa A.1.8. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pe CA obținuți la activare cu clorură de zinc.



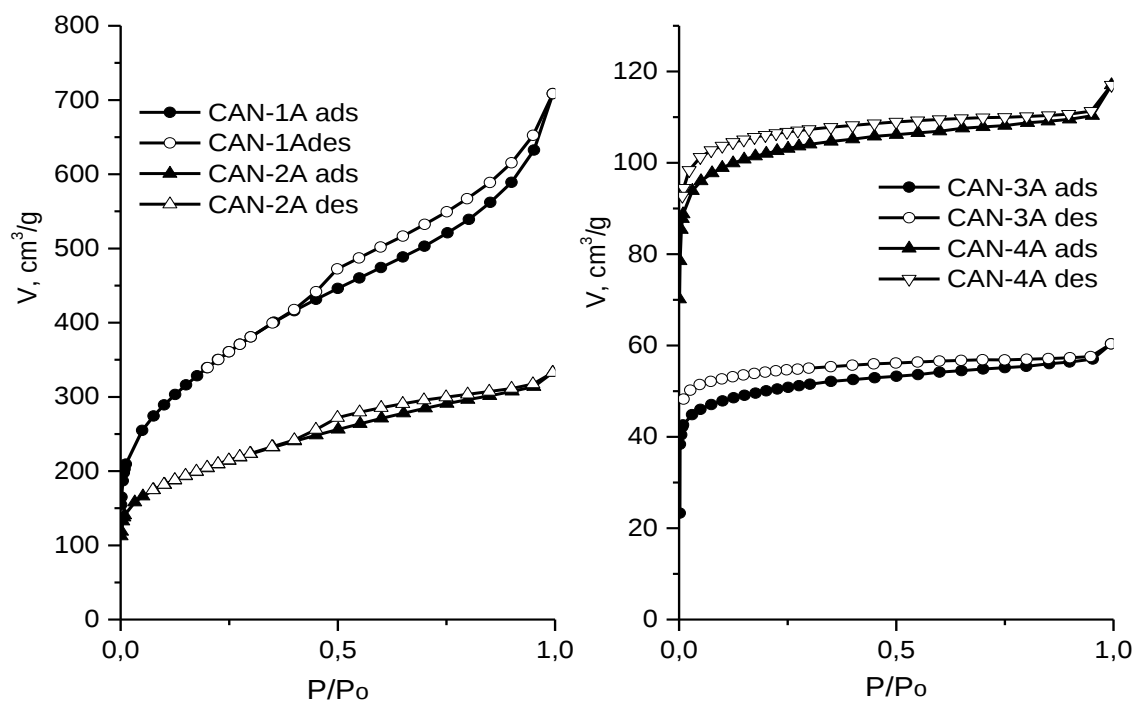
Anexa A.1.9. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pe CA obținuți la activare cu acid fosforic.



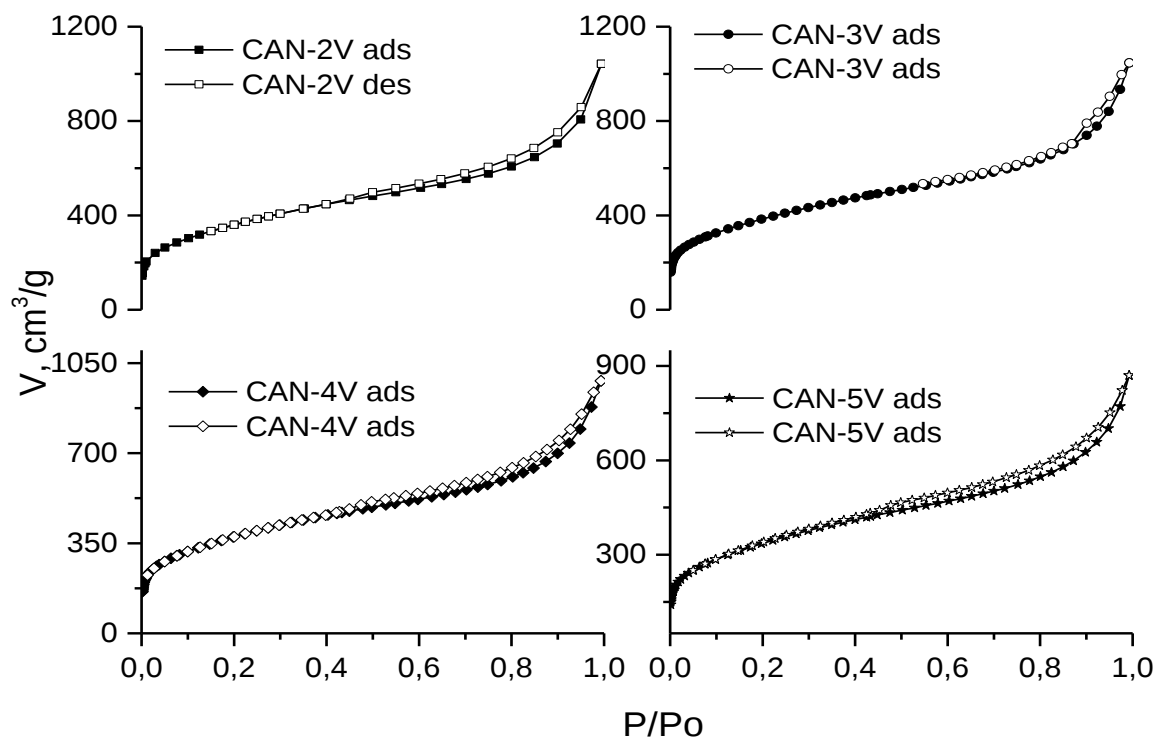
Anexa A.1.10. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pe CA obținuți la activare cu acid fosforic **a**-coji de nuci, **b**- sâmburi prune, **c**- sâmburi vișine, toate impregnate la 110 °C și **d**-coji de nuci impregnate la 20 °C.



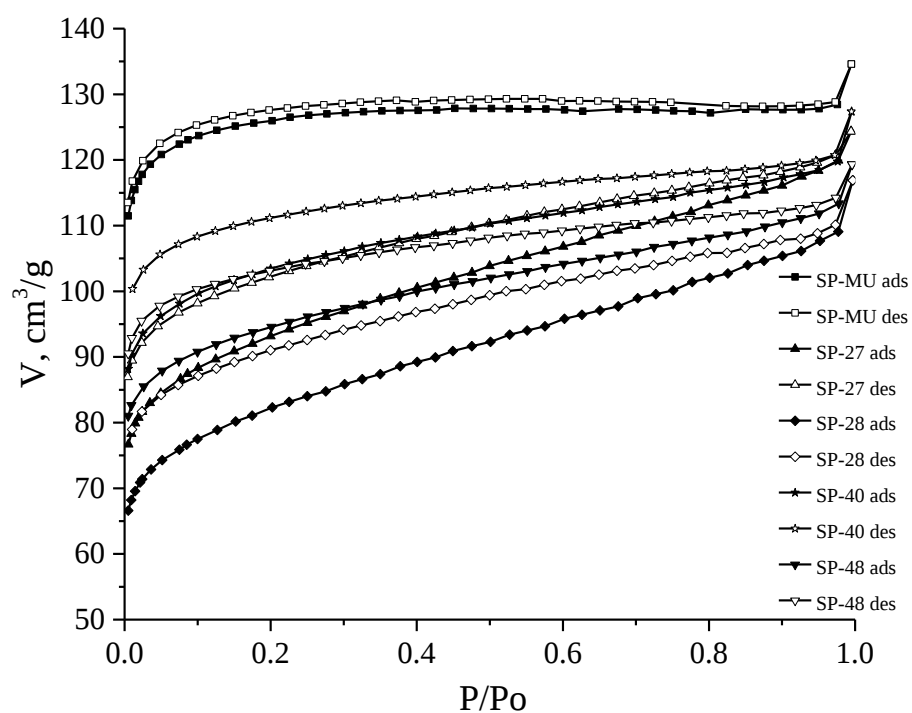
Anexa A.1.11. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pe CA activați cu acid fosforic.



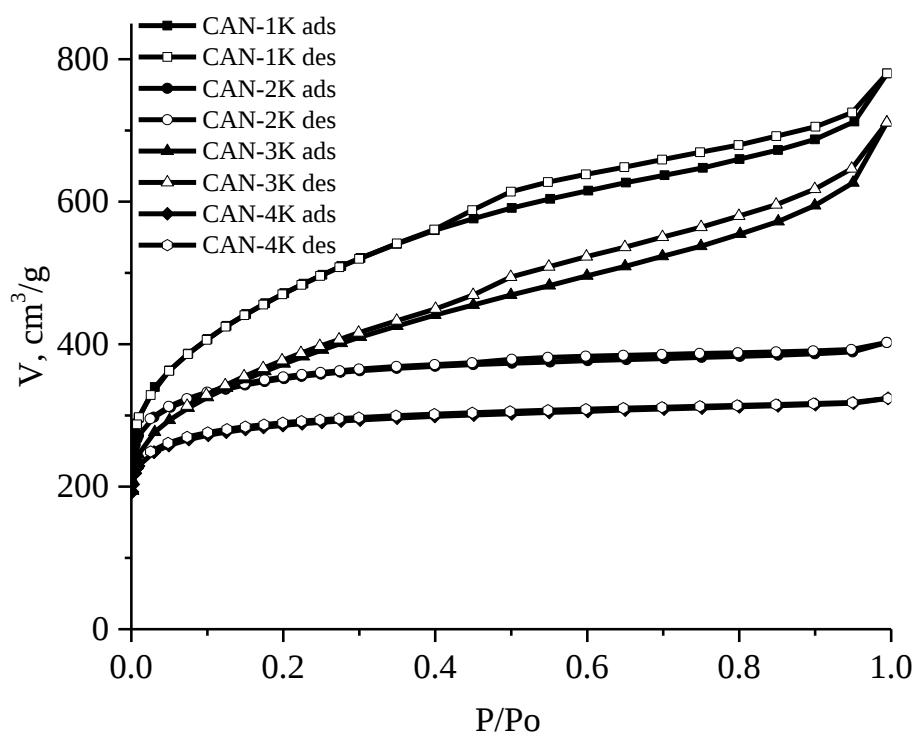
Anexa A.1.12. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pe CA activați cu H_3PO_4 și $ZnCl_2$.



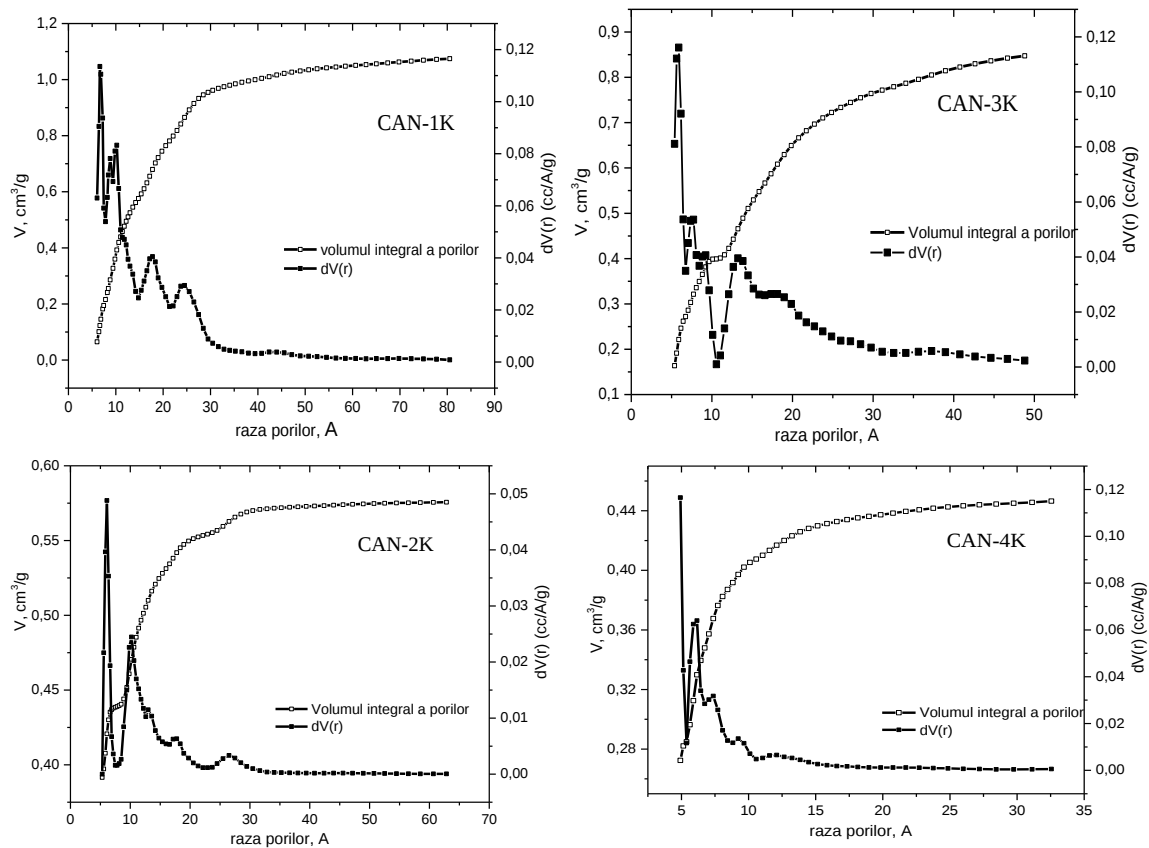
Anexa A.1.13. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pe CA obținuți la viteze diferite a fluxului gazului inert.



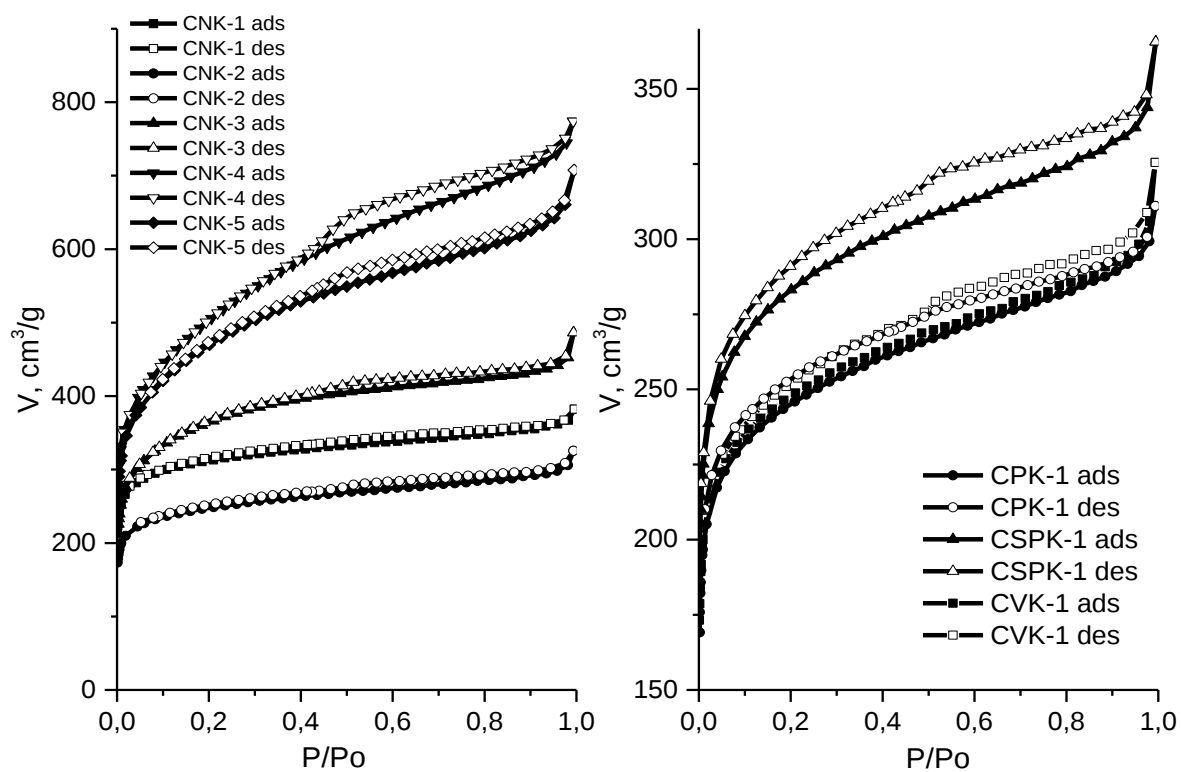
Anexa A.1.14. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pe CA activați cu NaOH.



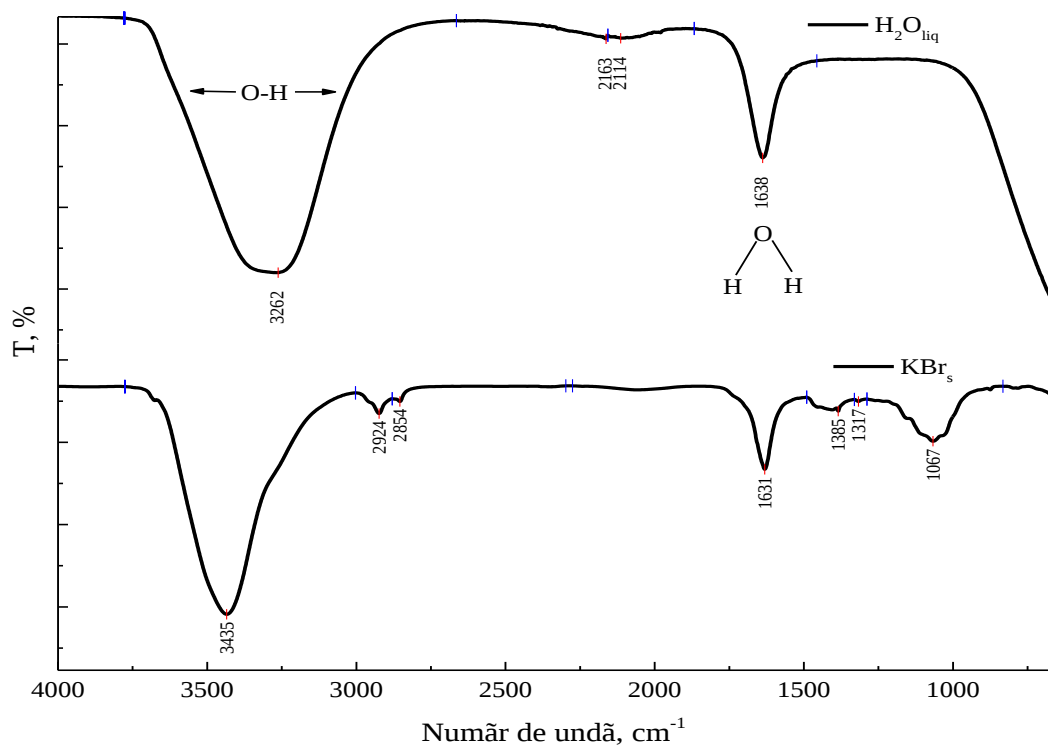
Anexa A.1.15. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pe CA activați cu KOH.



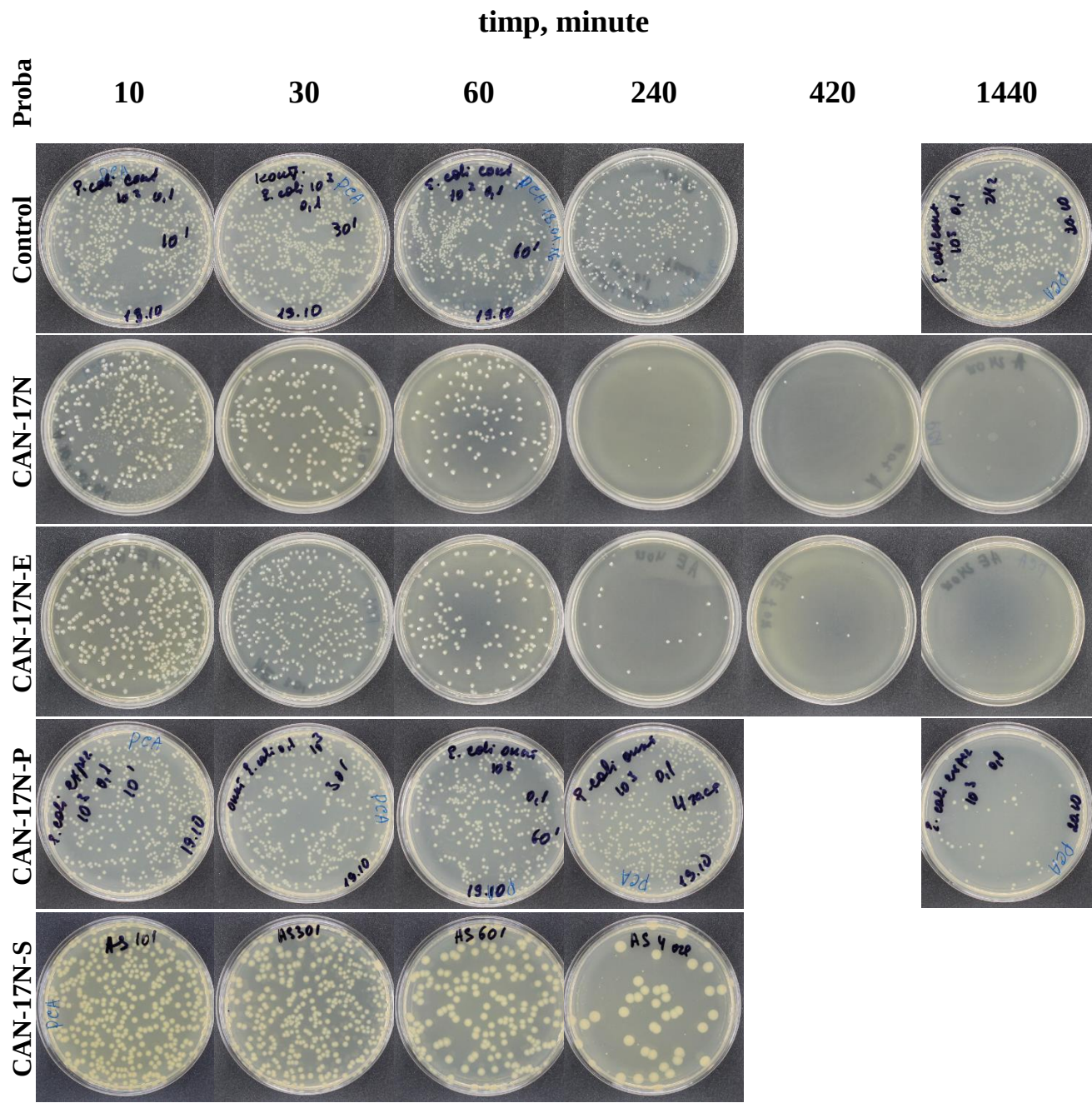
Anexa A.1.16. Curbele de repartiție ale volumului porilor pe CA activați cu KOH.



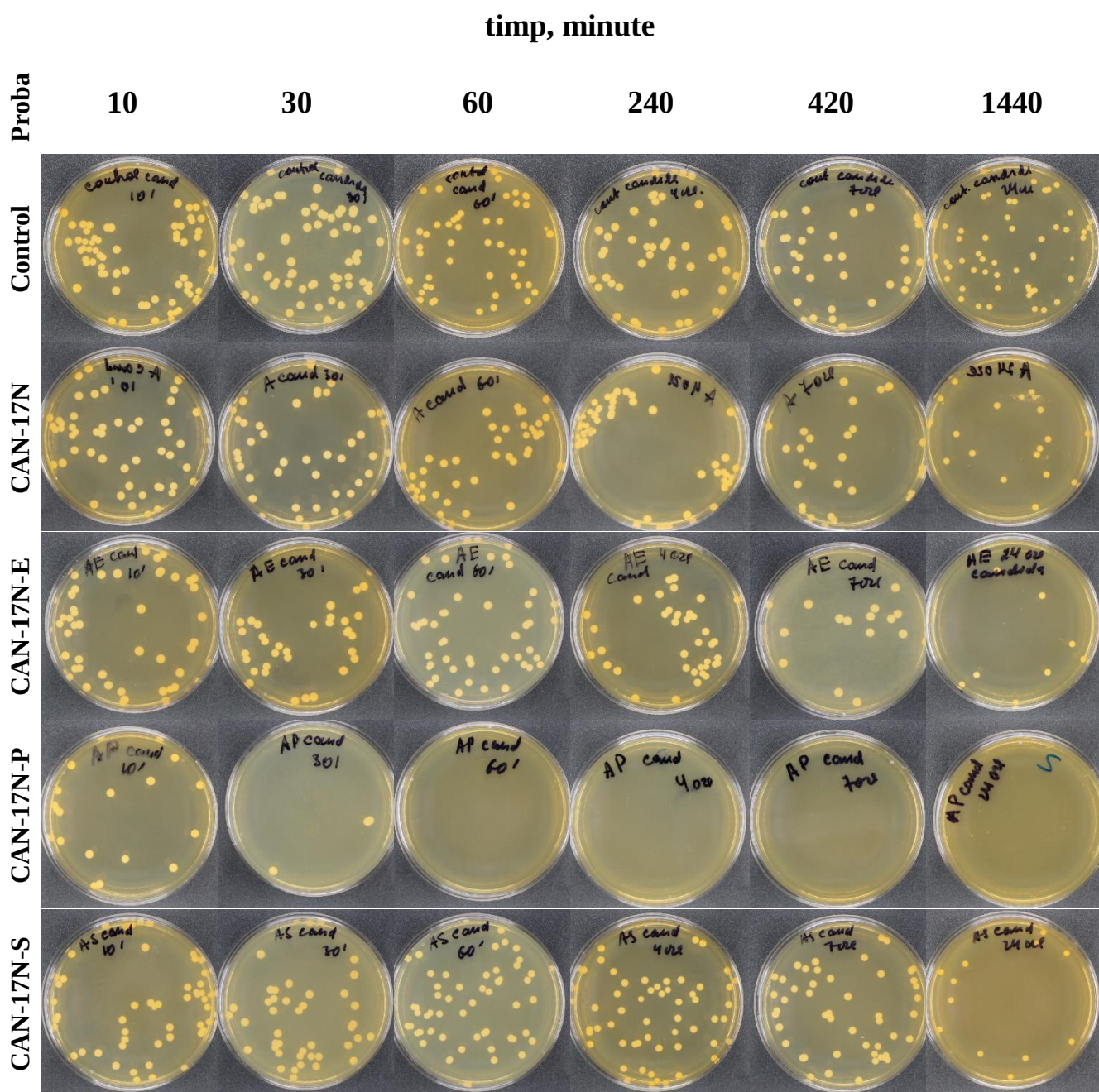
Anexa A.1.17. Izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului pe CA activați cu KOH.



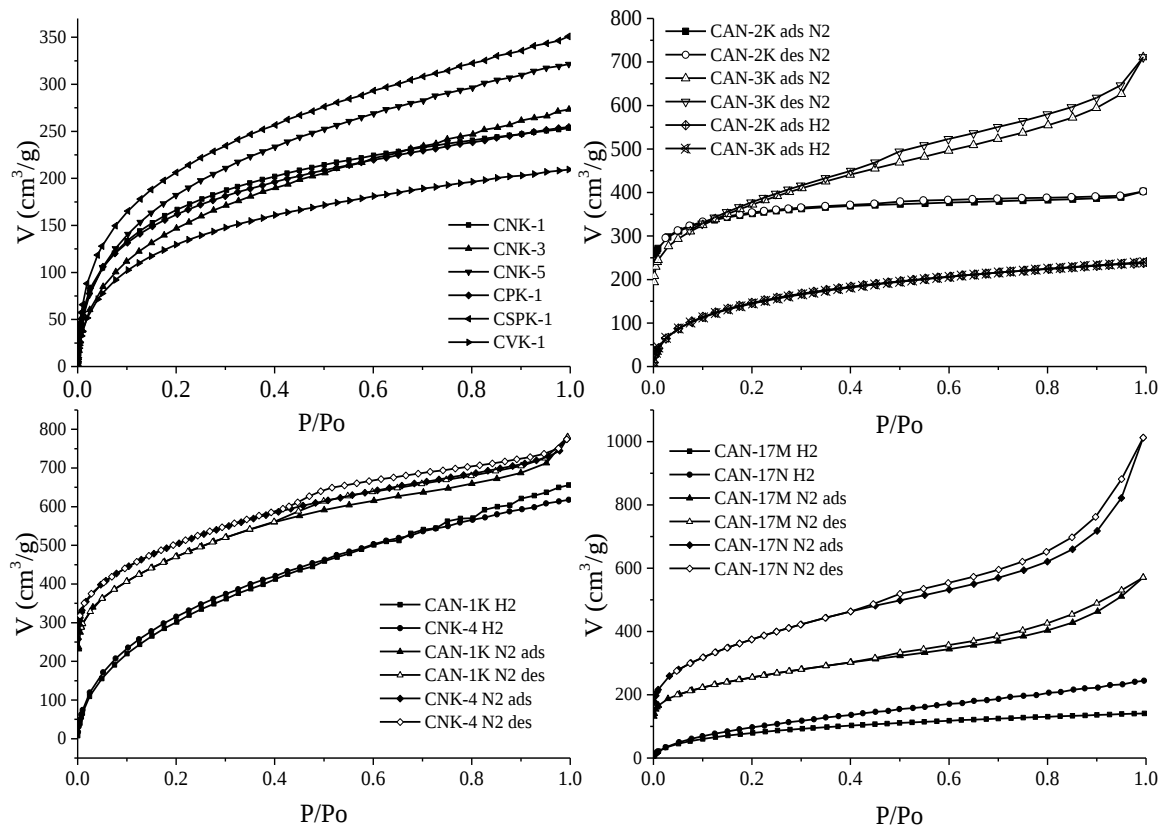
Anexa A.18. Spectrele IR (ATR) ale apei (stare lichidă) și bromurii de potasiu care conține apă.



Anexa A.2.1. Imaginile creşterii UFC *E. coli* după contactare cu probele de cărbune activ.

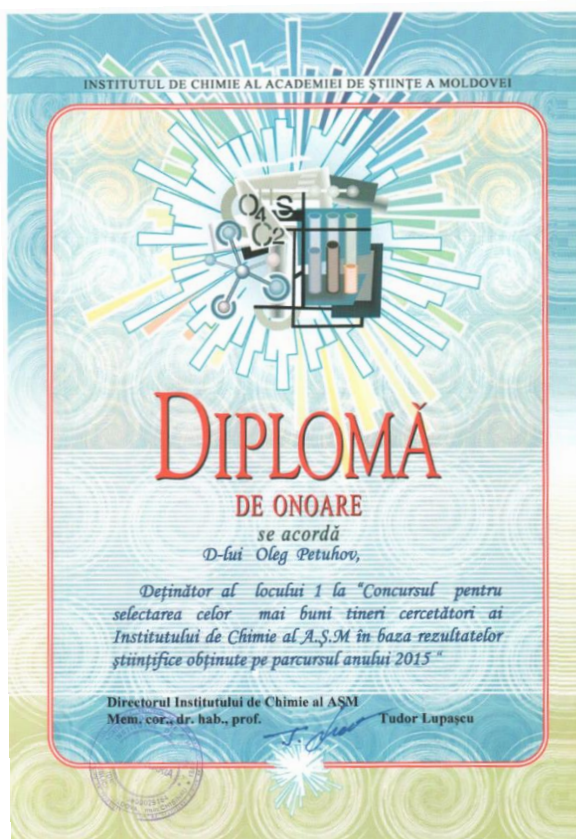


Anexa A.2.2. Imaginile creşterii UFC *Candida albicans* după contactare cu probele de cărbune activ.



Anexa A.2.3. Izotermele de adsorbție ale hidrogenului la 77K pe CA.

Anexa 3 Diplome, mențiuni, acte de implimentare.





SOCIETATEA PE ACȚIUNI „APĂ-CANAL CHIȘINĂU”
str. Albișoara nr. 38, MD 2005, mun. Chișinău, Republica Moldova
tel. 022 25-69-01, tel/fax: 022 22-23-49, e-mail: acc@acc.md, web: www.acc.md



Titulară a Ordinului
„Gloria Muncii”
12.12.2012



Certificat Nr.08SC
ISO 9001



Certificat Nr.027M
ISO 14001



Certificat Nr.015HS
OHSAS 18001



Certificat Nr.002En
ISO 50001

Nr. 01-593 din 31.03.2017
La nr. 32-05-85 din 28.03.2017

Dlui Tudor Lupașcu,
Director al Institutului de Chimie

MD-2028, mun. Chișinău, str. Academiei, 3

Adeverință

S.A. „Apă-Canal Chișinău”, confirmă că în anul 2012 în cadrul proiectului comun cu Institutul de Chimie al AȘM, cu titlul „Utilizarea rațională a cărbunilor activi autohtoni în procesele de potabilizare a apelor” la S.A. „Apă-Canal Chișinău”, a fost realizată de către cercetătorul științific, Petuhov Oleg, etapa cu titlul „Studiul procesului de regenerare a cărbunilor activi prin metode chimice și termice”.

Pentru saturația cărbunelui autohton CAS-32 și de import AG-3, la Stația de tratare a apei din sect. Ciocana, mun. Chișinău, au fost montate două coloane cu cărbune activ menționat mai sus, prin care timp de 30 de zile a fost trecută apa după faza de decantare. Ulterior, cărbunii activi au fost spălați cu apa distilată de particulele mecanice care s-au adunat pe parcursul filtrării apei, apoi uscați la temperatura de 105 °C, până la masa constantă. Cărbunii activi uscați au fost supuși regenerării prin metode termice, utilizând cuptorul electric și cel cu microunde.

Rezultatele obținute au demonstrat că, utilizarea metodei de încălzire prin tratare cu microunde pe parcursul regenerării cărbunilor activi, permite reducerea timpului de reactivare a adsorbanților carbonici, ceea ce conduce la economisirea resurselor energetice. Pentru eficientizarea tehnologiei de potabilizare a apei se recomandă regenerarea cărbunilor activi epuizați.

Director general



Veronica Herța

0 22 256973 A. Rusnac

SRL „ECOSORBENT”

mun.Chisinau, bd.Dacia,51, ap.23

c/f 1007600070791
TVA 0305910

IBAN MD43ML000000002251830207
BC “MOLDINDCONBANK” S.A. Filiala “Zorile”
MOLDMD2X330
069811559
e-mail: ecosorbent@mail.ru

Directorului Institutului de Chimie al AȘM,
m. c., prof., dr. habilitat Tudor Lupașcu

Adeverință

Prin prezenta se adeverește faptul că în perioada 2014 – 2016 cercetătorul științific Petuhov Oleg a colaborat activ cu SRL **Ecosorbent** cu sediul în mun. Chisinau, bd.Dacia, 51

Scopul colaborării a fost perfecționarea tehnologiei de obținere a cărbunilor activi din materie primă locală (coji de nuci, sămburi de piersici și de prune, lemn de măr). În rezultatul investigațiilor tehnologice a fost stabilit regimul optim de producere a cărbunilor activi. Monitorizarea eficienței procesului de activare a fost realizat prin stabilirea parametrilor de structură și a suprafeței specifice a adsorbanților carbonici utilizând aparatul Autosorb 1MP din dotarea Institutului de Chimie al AȘM.

Au fost de asemenea realizate cercetări comune în vederea hidrofilizării carbonizatului din anvelope uzate prin tratări termice. Compozițiile hidrofile obținute au fost testate în calitate de pigment negru pentru materiale de construcții.

Directorul SRL Ecosorbent

29.03.2017



Vladimir Rusanovschii



REPUBLICA MOLDOVA

AGEPI

AGENȚIA DE STAT
PENTRU
PROPRIETATEA
INTELECTUALĂ

BREVET

DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

Nr. 391

ÎN TEMEIUL LEGII PRIVIND PROTECȚIA INVENȚIILOR, AGENȚIA DE STAT PENTRU
PROPRIETATEA INTELECTUALĂ ELIBEREAZĂ PREZENTUL BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ

Dispozitiv pentru măsurarea temperaturii în cuptorul cu
microunde

Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI
DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD

Data depozit: 2009.08.04

DESCRIEREA INVENȚIEI, REVENDICĂRILE ȘI DESENELE CONSTITUIE PARTE
INTEGRANTĂ A PREZENTULUI BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

CONFIRM PRIN SEMNARE ȘI APLICAREA SIGILIULUI

DIRECTOR GENERAL

CHIȘINĂU

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

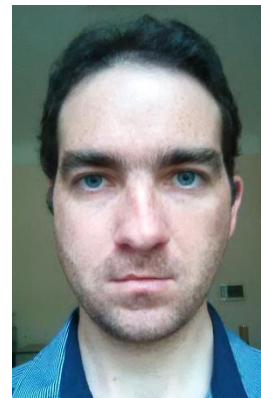
Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Petuhov Oleg

Data

CURRICULUM VITAE

Numele de familie și prenumele Petuhov Oleg
Data nașterii 16 iulie 1985
Cetățenia Republica Moldova



Studii

2009-2011 doctorat, Centrul de Instruire Postuniversitar A.Ș.M,
specialitatea – 144.01. chimie-fizică
2007-2008 masterat USM, facultatea Chimie și Tehnologie Chimică
2003-2007 Universitatea de Stat din Moldova, facultatea Chimie și
Tehnologie Chimică, specialitatea Chimie și Fizică

Domeniile de interes științific: chimie fizică, analiza termică, adsorbția gazelor, microunde, planificarea matematică a experimentelor, sinteza și studiul adsorbanților carbonici.

Activitatea profesională

2007-2011 Cercetător științific stagiar, laboratorul Chimie Ecologica al Institutului de Chimie A.Ș.M.
2011-prezent Cercetător științific, laboratorul Chimie Ecologica al Institutului de Chimie A.Ș.M.

Participări la conferințe științifice

- Ecological & Environmental Chemistry-2017, 6th International Conference, 2017, Chișinău
- Chemistry, Physics and Technology of Surface, 2016, Kiev, Ucraina
- Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry ed.3, 2015, Ljubljana, Slovenia.
- Ukrainian Conference with international participation dedicated to the 85th anniversary of the birthday of Academician of NAS of Ukraine A.A. Chuiko "Chemistry, Physics And Technology of Surface ", 2015, Kiev, Ucraina
- Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry, 2015, Chișinău.
- INCED ECOIND – International Symposium – SIMI 2015 “The Environment and the Industry”, Bucuresti, România.
- Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. XIV Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых, 2010, Москва – Клязьма

□ Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности, XIII Всероссийский симпозиум, 2009, Москва-Клязьма.

□ VI edition International Conference of Young Researchers, 2008 Chişinău, Moldova

Lucrări științifice: 1 capitol în monografie, 18 articole, 34 teze la conferințe internaționale, 2 brevete de invenție

Premii, mențiuni, distincții:

2009 Locul III la concursul prezentărilor științifice a tinerilor cercetători la conferința *Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности, XIII Всероссийский симпозиум, Moscova*

2009 Bursă de excelență acordată de Federația Mondială a Savanților

2010 Bursa Nominală pentru doctoranzi A.V. Ablov

2011 locul III la “concursul pentru selectarea celor mai buni tineri cercetători ai Institutului de Chimie al A.Ș.M. în baza rezultatelor științifice obținute pe parcursul anului”.

2015 Locul I la “concursul pentru selectarea celor mai buni tineri cercetători ai Institutului de Chimie al A.Ș.M. în baza rezultatelor științifice obținute pe parcursul anului”.

2015 Grant și diplomă de merit în domeniul analizei termice pentru tinerii cercetători din Europa centrală și de vest

Cunoașterea limbilor: rusa (maternă), româna (avansat), engleza (mediu), franceza (mediu).

Date de contact: mun. Chişinău, str. Academiei 3, lab. 138.

E-mail: petuhov.chem@gmail.com